

Zur Darstellung und Struktursystematik von Interalkalimetalloxidverbindungen

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

PETRA VOGT

aus Marl

Bochum 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1984 bis Mai 1987 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Arbeitsgruppe Festkörperchemie, an der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Horst Sabrowsky, danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, für sein reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Für die Unterstützung bei den Strukturaufklärungen danke ich Herrn Prof. Dr. Herbert Jacobs, Herrn Dr. Bernd Harbrecht (Universität Dortmund) und Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hans Georg von Schnering (MPI Stuttgart).

Gleichfalls gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Karl Wieghardt für die Unterstützung mit Institutsmitteln.

<u>INHALT</u>	<u>Seite</u>
I. EINLEITUNG	1
II. APPARATIVER TEIL UND ARBEITSMETHODEN	11
1. Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen	11
1.1 Vakuumapparatur	11
1.2 Glove-Box	14
1.3 Umfüllapparatur	16
1.4 Einkristallsuchapparatur	17
2. Röntgenographische Untersuchungen	19
2.1 Pulveraufnahmen	19
2.2 Einkristallaufnahmen	21
3. Differentialthermoanalytische Untersuchungen	22
4. Pyknometrische Dichtebestimmung	25
5. Analytische Untersuchungen	26
III. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGS-SUBSTANZEN	27
1. Darstellung und Charakterisierung von Lithiumoxid	27
2. Darstellung und Charakterisierung von Natriumoxid	30
2.1 Seigern von Natrium	30
2.2 Umsetzung von Natrium mit Natriumhydroxid	32
3. Darstellung und Charakterisierung von Kaliumoxid	36
3.1 Destillation des geseigerten Kaliums	36
3.2 Oxidation des Kaliums	38
4. Darstellung und Charakterisierung von Rubidiumoxid und Cäsiumoxid	43

4.1	Reduktion von Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid mit Calcium	43
4.2	Oxidation von Rubidium und Cäsium	46
IV.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM LITHIUMOXID/KALIUMOXID	50
1.	Herstellung der Reaktionsgemenge und Vorunter- suchungen	50
1.1	Differentialthermoanalytische Untersuchungen	50
1.2	Herstellung der Reaktionsgemenge	53
1.3	Temperversuche	54
2.	Strukturbestimmung von KLiO	57
2.1	Präparation von KLiO -Einkristallen	57
2.2	Bestimmung der Metrik und Raumgruppe mit Hilfe von Einkristallaufnahmen	60
2.3	Messen und Sammeln der Reflexintensitäten	65
2.4	Bestimmung der Kristallstruktur von KLiO	68
2.5	Beschreibung der Kristallstruktur von KLiO	76
V.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM NATRIUMOXID/RUBIDIUMOXID	82
1.	Bisherige Untersuchungen und Strukturbestimmung von RbNaO	82
1.1	Präparation von RbNaO -Einkristallen	82
1.2	Überprüfung der Metrik und Raumgruppe anhand von Einkristallaufnahmen	85
1.3	Messen und Sammeln der Reflexintensitäten	88
1.4	Bestimmung der Kristallstruktur von RbNaO	90
1.5	Beschreibung der Kristallstruktur von RbNaO	97

VI.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM LITHIUMOXID/RUBIDIUMOXID	105
1.	Temperversuche	105
2.	Strukturbestimmung von RbLiO	108
2.1	Präparation von RbLiO -Einkristallen	108
2.2	Bestimmung der Metrik und Raumgruppe mit Hilfe von Einkristallaufnahmen	111
2.3	Messen und Sammeln der Reflexintensitäten	118
2.4	Bestimmung der Kristallstruktur von RbLiO	120
2.5	Beschreibung der Kristallstruktur von RbLiO	128
VII.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM LITHIUMOXID/NATRIUMOXID	136
1.	Temperversuche	137
2.	Differentialthermoanalytische Untersuchungen	140
VIII.	UNTERSUCHUNGEN ZUR DARSTELLUNG VON TERNÄREN INTER- ALKALIMETALLOXIDEN MIT CÄSIUM	142
	Vorbemerkung	142
1.	Eigenschaften von Cäsiumoxid	143
2.	Differentialthermoanalytische Untersuchungen an Gemengen von $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$	146
3.	Temperversuche an Gemengen von $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/$ Cs_2O , $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$	153
IX.	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION	156
1.	Zusammenfassung	156
2.	Diskussion	159
X.	LITERATUR	169
	ANHANG	175

I. EINLEITUNG

In der Systematik der ternären Alkalimetalloxide des allgemeinen Formeltyps $A_xM_yO_z$ (A = Alkalimetall, M = Haupt- oder Nebengruppenmetall) waren Verbindungen, in denen auch M ein (natürlich von A verschiedenes) Alkalimetall ist, bis vor kurzem noch völlig unbekannt. Dies ist verwunderlich, da solche $A_xM_yO_z$ -Verbindungen, im einfachsten Fall $LiNaO$, vom Periodensystem her gesehen als Anfangsglieder der Systematik ternärer Oxide anzusehen sind und allein deshalb schon bestens untersucht sein sollten. Diese bisherige Unkenntnis über solche Verbindungen, die zugleich als Interalkalimetalloxide anzusprechen sind, mag auf der früher geläufigen Vorstellung (1) beruhen, daß sich ternäre Sauerstoffverbindungen grundsätzlich nur durch die Reaktion zweier Oxide bilden, von denen im klassischen Sinne das eine als Säureanhydrid, das andere als Basenanhydrid (eben ein Alkalimetalloxid) fungiert.

Ein weiterer Grund für das Fehlen von Untersuchungen an ternären Interalkalimetalloxidverbindungen mag auch in der extrem schwierigen Handhabung schon der binären Alkalimetalloxide zu sehen sein: Sie sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und mit der erforderlichen Reinheit nur mit großer präparativer Erfahrung darstellbar. Nicht weniger problematisch ist ferner die Wahl geeigneter Tiegelmaterialien, insbesondere zum Präparieren der Proben, wobei meist bei höheren Temperaturen getempert



werden muß.

Bei bislang in der Literatur (2, 3) beschriebenen Untersuchungen über das Verhalten von Alkalimetalloxidschmelzen gegenüber Tiegelmaterialeien wurden keine Materialeien gefunden, die sich inert verhalten. Folglich sind auch differentialthermoanalytische Untersuchungen zur Aufstellung von Phasendiagrammen sehr schwierig, denn die Reaktionsprodukte des Tiegelmaterialeis können weitere Reaktionskomponenten in dem zu untersuchenden System darstellen. In solchen Fällen müssen die Versuche in Tiegelein aus unterschiedlichen Materialeien durchgeführt werden. Hierbei versteht sich von selbst, daß die Ergebnisse mit äußerster Vorsicht zu interpretieren sind.

Den ein-einwertigen ternären Interalkalimetalloxiden stehen nun andererseits die ternären Oxide gegenüber, in denen das zweite einwertige Metall nicht ein Alkalimetallvertreter, sondern ein Metall der ersten Nebengruppe oder auch einwertiges Thallium ist (Oxoaluminate(I) und Oxogallate(I) sind auch noch unbekannt). Deshalb hier ein kurzer Überblick über die bisher dargestellten ternären Oxide einwertiger Metalle und deren Eigenschaften.

In ersten Untersuchungen (1) wurden als einzige zur Oxo-salzbildung mit Alkalimetallen befähigte Oxide Kupferoxid und Silberoxid angegeben. Erwähnt seien LiCuO , NaCuO und LiAgO (4), die strukturell jedoch nicht genauer beschrieben und charakterisiert wurden. ZINTL und MORAWIETZ (5)

erhielten Na_3AgO_2 , dessen Existenz durch KLEMENC (6) bestätigt wurde. KLEMENC konnte darüberhinaus noch $\text{Na}_4\text{Ag}_2\text{O}_3$ darstellen.

SABROWSKY und HOPPE (7, 8, 9) gelang mit der Darstellung von KAgO , RbAgO und CsAgO zum ersten Mal auch die Charakterisierung der ternären Oxide zweier Metalle des Typs ABO , im Gegensatz zu den ABO -Verbindungen von Metall und Nichtmetall wie z. B. NaClO .

KAgO ist bei tiefen Temperaturen offensichtlich thermodynamisch metastabil gegenüber dem Zerfall in metallisches Ag und K_2O_2 , bildet sich aber bei etwa 870 K unter Volumenexpansion durch rasches, kurzzeitiges Erhitzen aus Kaliumoxid und Silberoxid als farblose Verbindung. Es kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $\text{I}\bar{4}\text{m}2$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der KAgO -Struktur liegen isolierte $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Baueinheiten in Form von quadratischen Ringen vor. Isolierte Baugruppen, jedoch in komplexerer Form als Tetraeder, traf man bei allen bislang untersuchten ternären Metalloxiden der Alkalimetalle vom Typ $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ nur dann an, wenn $x + y < z$ war, wie z. B. beim KMnO_4 (MnO_4 -Tetraeder) (10) oder beim K_2FeO_4 (FeO_4 -Tetraeder) (11). Bei den kationenreichen ternären Oxiden der Alkalimetalle mit $x + y > z$ sind isolierte Anionen bislang nur bei den Oxomercuraten(II), Me_2HgO_2 (z. B. K_2HgO_2), mit O-Hg-O-Hanteln (12) aufgetreten.

Die fast quadratischen $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Baugruppen mit O^{2-} in den Ecken der Quadrate sind parallel zu $[001]$ gestapelt

und über die Kaliumteilchen miteinander verbunden. Die Ringe bilden längs $[001]$ Kanäle mit einem freien Durchmesser von 2.5-3.5 Å aus. Silber hat gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl zwei, Kalium (wie im Kaliumoxid) die Koordinationszahl vier und Sauerstoff ist oktaedrisch von zwei Silber- und vier Kaliumionen umgeben.

Die später erneut dargestellten ABO-Verbindungen der Münzmetalle, LiAgO (13), LiCuO (14), NaCuO (15) und die neu erhaltenen Oxide NaAgO (13), KCuO (16), RbCuO (17) und CsAuO (18, 19) schließen sich allesamt dem KAgO -Strukturtyp an (20).

Mit den Verbindungen KTlO , RbTlO und CsTlO untersuchte SABROWSKY (8, 21) eine weitere interessante Gruppe von kationenreichen ternären Oxiden der Alkalimetalle, denen die Struktur von Tl_2O zugrunde liegt, dessen Struktur, die mit der von Cs_2O verwandt ist, im Rahmen dieser Untersuchungen gleichfalls aufgeklärt wurde (22).

Die Oxide KTlO , RbTlO und CsTlO kristallisieren alle monoklin in der Raumgruppe $B2/m$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die KTlO -Struktur läßt sich aus der monoklinen Subzelle der hexagonalen Tl_2O -Struktur (22) dadurch herleiten, daß man alternierend die Hälfte aller Thallium- durch Kaliumteilchen ersetzt und durch anschließende Scherung die monokline Schichtenstruktur des KTlO erhält.

Die Verbindung NaTlO (23) kristallisiert wahrscheinlich hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$, während LiTlO noch

nicht dargestellt werden konnte.

Faßt man an dieser Stelle die Ergebnisse hinsichtlich der auftretenden Strukturen zusammen, dann liegen folgende Beobachtungen vor:

Von den bislang bekannten ternären ABO-Verbindungen stehen diejenigen der Hauptgruppenmetalle mit A (Alkalimetalle) und B (bislang nur Tl^I) dem Tl_2O nahe, also dem Hauptgruppenmetall, das ein einsames Elektronenpaar hat. Die ABO-Verbindungen mit B (Münzmetalle) zeigen durchgängig einen völlig neuen Strukturtyp, nämlich den der $KAgO$ -Struktur.

Somit war es nun von Interesse, ternäre Oxide mit zwei Kationen aus der Gruppe der Alkalimetalle darzustellen, ihre Strukturen aufzuklären und in Beziehung zu den Ausgangskomponenten und den bislang bekannten ternären Oxiden zu setzen. Im Hinblick auf die Alkalimetalloxothallate(I), also nur Hauptgruppenverbindungen, waren dementsprechend Strukturen zu erwarten, die dem diesen Alkalimetalloxiden zugrunde liegenden CaF_2 -Strukturtyp nahestehen.

Berichte über experimentelle Untersuchungen an Interalkalimetalloxidsystemen sind in der Literatur bislang wenig zu finden. Im Zusammenhang mit dem Alkalimetall-oxidgehalt keramischer Gläser (24, 25, 26) wird $KNaO$ erwähnt, wobei es sich jedoch nicht um eine definierte Verbindung, sondern lediglich um die Angabe der Zusammen-

setzung von Gläsern aus gleichen Teilen Natriumoxid und Kaliumoxid handelt.

Eine ernster zu bewertende erste differentialthermoanalytische Untersuchung über die Existenz von Interalkalimetalloxidverbindungen führte PAPIN (27) im System Lithiumoxid/Natriumoxid durch. Neue Verbindungen wurden in diesem System jedoch nicht gefunden. PAPIN beobachtete lediglich die Bildung eines eutektischen Gemisches, wobei auf der lithiumoxidreichen Seite des Systems eine begrenzte Mischkristallbildung von Lithium- und Natriumoxid zu beobachten ist. Im natriumoxidreichen Gebiet treten Phasenumwandlungen des Natriumoxids sowie weitere begrenzte Mischkristallbildungen auf.

Von SIMON (28, 29) durchgeführte Untersuchungen an Suboxiden der Alkalimetalle, die in diesem Zusammenhang aber nur des Interesses wegen genannt werden, führten zu den Verbindungen $\text{RbCs}_{11}\text{O}_3$ und $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$. Suboxide unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erheblich von den Oxiden M_2O . Der festkörperchemisch interessierende Reaktionsbereich liegt bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als bei den ternären Alkalimetalloxiden, wodurch ihre präparative Handhabung, speziell die Wahl geeigneter Tiegelmaterialien, weniger schwierig ist.

Mit der Arbeit von BEREZNOJ (30) sind die Literaturinformationen über ternäre Interalkalimetalloxide fast erschöpft. Er berechnete mit Hilfe von thermodynamischen

Daten die Liquiduskurve des Systems Natriumoxid/Kaliumoxid. Er legte für das System eutektisches Verhalten zugrunde, zog eine begrenzte Mischkristallbildung in Erwägung, diskutierte jedoch keine Verbindungsbildung.

Keine Interalkalimetalloxidverbindungen wurden ferner im System Lithiumoxid/Cäsiumoxid (31, 32, 33) gefunden, weshalb es fast aussichtslos erschien, daß Interalkalimetalloxidverbindungen existieren. 1981 konnten dann aber doch im Arbeitskreis für Festkörperchemie an der Ruhr-Universität Bochum erste Interalkalimetalloxidverbindungen, nämlich KNaO und RbNaO (33, 34), dargestellt und strukturell charakterisiert werden.

Beide Verbindungen sind miteinander isotyp und kristallisieren tetragonal im Anti- PbFCl -Strukturtyp in der Raumgruppe $P4/nmm$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Kristallstruktur von KNaO wurde anhand von Einkristallen aufgeklärt. Parallel zu $[001]$ liegen Schichten aus zweidimensional kantenverknüpften, verzerrten $[\text{NaO}_{4/4}]$ -Tetraedern vor, deren Sauerstoffteilchen längs $[001]$ über Kaliumteilchen miteinander verbunden sind, wodurch sich quasi $\text{O-K} \cdots \text{O-K}$ Ketten ausbilden. Kalium ist aber letztlich von sechs Sauerstoffatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei fünf K-O Abstände vergleichbar groß sind und das sechste Sauerstoffteilchen weiter entfernt ist. Der Sauerstoff ist von vier Natrium- und sechs ($5+1$) Kaliumteilchen zehnfach koordiniert.

Die Struktur von KNaO läßt sich aus dem Natrium-Sauerstoffgerüst des Natriumoxids herleiten, indem man längs $[001]$ in Na_2O jede zweite Na^+ -Schicht durch eine gewellte K^+ -Schicht ersetzt. Ein wesentlicher Anteil der Natriumoxidstruktur bleibt somit noch erhalten.

Für die Struktur von RbNaO liegt nach Intensitätsrechnungen an Röntgen-Pulverdaten ebenfalls der PbFCl -Typ vor. Die Parameter konnten bislang jedoch nicht verfeinert werden, da keine geeigneten Einkristalle vorlagen.

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es sein, weitere Interalkalimetalloxide darzustellen und zu charakterisieren. Von besonderem Interesse waren dabei die Oxide, die Lithium enthalten, da das Lithiumion aufgrund seines kleinen Ionenradius eine besondere Stellung in der homologen Reihe der Alkalimetalle einnimmt.

Parallel zu diesen Untersuchungen interessierte der strukturelle Vergleich der ternären Alkalimetalloxide, wobei wiederum folgende Fragen im Vordergrund standen:

- a) Sind die Li-Verbindungen isotyp mit KNaO und RbNaO oder treten neue unbekannte Strukturtypen auf?
- b) Besteht auch bei den noch unbekannten Interalkalimetalloxiden, wie bislang beim KNaO und RbNaO beobachtet, eine strukturelle Verwandtschaft zu einem der beiden binären Ausgangsoxide? Bei den beiden bislang bekannten Interalkalimetalloxiden KNaO und RbNaO könnte man z. B.

annehmen, daß ihre Strukturen durch das binäre Oxid des Metalls mit der jeweils größeren Elektronegativität und der höheren Ionisierungsenergie vorgeprägt sind, was in diesem Fall für Na_2O zutrifft, weshalb Na_2O das Wirtsgitter darstellt.

c) Ferner interessiert die detaillierte Strukturuntersuchung von RbNaO im Hinblick auf das mögliche Vorliegen von Rb-O-Hanteln. Im KNaO wäre die Möglichkeit eines homöopolaren Anteils für die K-O-Bindung in Betracht zu ziehen, sofern man sich die Struktur aus antiparallel zueinander stehenden K-O-Hanteln aufgebaut denkt, die quasi ein Schichtpaket gemäß eines zweidimensionalen Polyanions $\infty [\text{OK}]_n$ ergeben. Diese Hypothese konnte bislang durch Fourier-Rechnungen nicht bestätigt werden, da die weitaus größere Elektronendichte um die Atomkerne lokalisiert ist, so daß die entsprechenden Teilchen als isolierte Ionen erscheinen. Mit den zur Verfügung stehenden Methoden ist eine exakte Berechnung der Elektronendichte äußerst problematisch, zumal die Lokalisierung von Sauerstoff neben dem schwereren Kalium schwierig ist.

d) Sehr interessant ist ferner ein Vergleich der Interalkalimetalloxide mit der Gruppe der Interalkalimetallsulfide, wovon inzwischen zahlreiche ABS-Verbindungen dargestellt und strukturell charakterisiert werden konnten (35, 36, 37, 38).

NaLiS , KLiS , RbLiS und RbNaS kristallisieren tetragonal

im Anti-PbFCl-Strukturtyp in der Raumgruppe $P4/nmm$ und sind isotyp zum KNaO und RbNaO.

KNaS kristallisiert demgegenüber orthorhombisch mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Raumgruppe $Pnma$ im Anti-PbCl₂-Strukturtyp.

Ferner existiert erstaunlicherweise die Verbindung RbKS, die ebenfalls im Anti-PbCl₂-Typ kristallisiert, wogegen bei den homologen Oxiden im System K₂O / Rb₂O bisher lediglich lückenlose Mischkristallbildung K_{2-x}Rb_xO beobachtet wurde (33). Möglicherweise liegt bei tieferer Temperatur die geordnete Phase KRbO vor.

Die hier vorliegenden Untersuchungen gestatten erstmals eine weitergehende Struktursystematik der Interalkali-metalloxe und -sulfide aufzustellen.

II. APPARATIVER TEIL UND ARBEITSMETHODEN

1. Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen

Die Alkalimetalle und deren Oxide sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Zur Handhabung der Substanzen ist ein besonderer präparativer und apparativer Aufwand notwendig. Alle Arbeiten und Untersuchungen müssen im Vakuum oder unter Argonschutzgasatmosphäre erfolgen.

1.1 Vakuumapparatur

Zur Präparation der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde eine mit wartungsfreien Balgenventilen bestückte Glasapparatur verwendet (Abb. 1), die sich in fünf Teilbereiche gliedern läßt:

- 1) Vakuumapparatur
- 2) Apparatur zur Trocknung und Reinigung von Argon
- 3) Apparatur zur Trocknung und Reinigung von Sauerstoff
- 4) Oxidationsapparatur
- 5) Ofenteil

Der Vakuumteil der Apparatur besteht aus einem Glasrohr, in dem mit einer zweistufigen Drehschieberrotationspumpe (Typ Leybold, trivac-Pumpe D 2A) ein Druck von 10^{-4} mbar und mittels einer dreistufigen Quecksilberrotationsspumpe (Typ 3Q6 Glaswerke Wertheim AG) ein Druckbereich von kleiner 10^{-6} mbar erreicht wurde. Zur kontinuierlichen Druckkontrolle dient ein an die Vakuumapparatur ange-

schlossenes elektronisches Meßgerät (Typ ACF 104) mit Meßröhre (CF 2P) der Firma Alcatel, das das Erfassen von Drücken im Bereich von 10^{-2} - $5 \cdot 10^{-7}$ mbar gestattet.

Die Vakuumleiste verfügt über drei Abgriffe, an die die Reaktionsrohre und die Apparaturen zur Darstellung und zum Abbau und Tempern der Substanzen angeschlossen werden. Die verwendeten Gase Argon (99.997 % Messer-Griesheim AR 4,7) und Sauerstoff (99.6 % Messer-Griesheim O₂ 2,6) werden über einen mit dünnflüssigem Paraffinöl gefüllten Blasenprüfer, zu dem ein Quecksilbersicherheitsventil parallel geschaltet ist, in einen großvolumigen Trockenturm geleitet (Abb. 2). Dort strömen sie nacheinander durch die Trockenmittel Kaliumhydroxid und Sicapent und gelangen, so gereinigt und getrocknet, in die Apparatur.

Zur Darstellung der Alkalimetalloxide wurde eine Oxidationsapparatur benötigt, die die genaue Dosierung von Sauerstoff erlaubt und bei der Darstellung von Kaliumoxid näher beschrieben wird. Sie ist an die Vakuumapparatur angeschlossen und wurde mit Sauerstoff beschickt, den man anschließend in definierten Mengen entnahm.

Für die Präparation wurden senkrecht stehende Rohre aus Duranglas bzw. Quarz eingesetzt, die mit vertikal verschiebbaren Chromnickelöfen auf Temperaturen bis 1473 K aufgeheizt werden konnten.

Die Temperatursteuerung erfolgte über elektronische Regelgeräte (Typ PI 04).

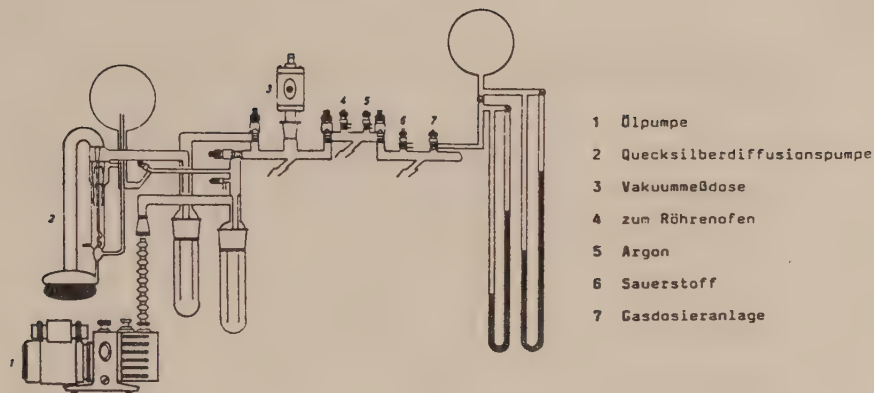


Abb. 1 Vakuumapparatur

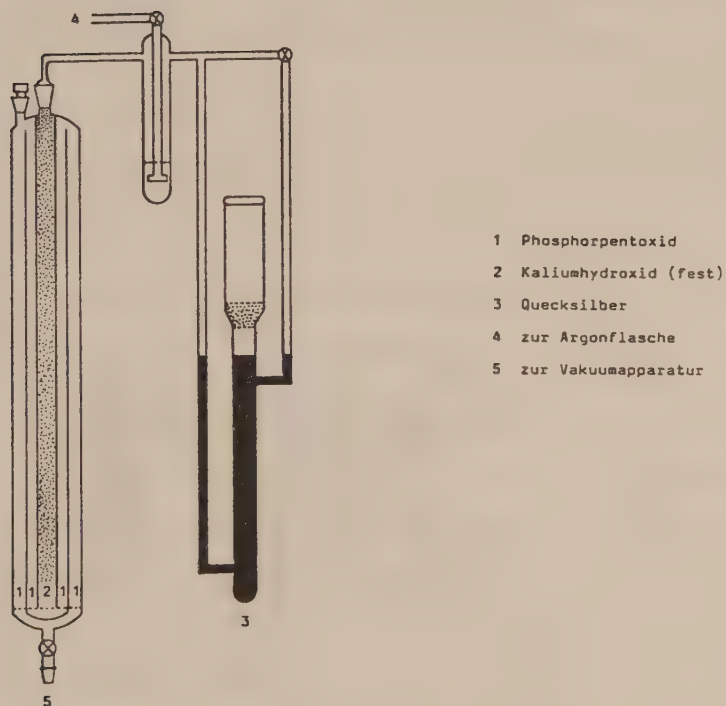


Abb. 2 Apparatur zur Trocknung und Reinigung von Argon
bzw. Sauerstoff

1.2 Glove-Box

Eine Glove-Box (Abb. 3) der Firma M. Braun (Typ MB 50) ermöglichte die problemlose Handhabung auch in hohem Maße luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen.

Mittels einer in der Trockenbox befindlichen Analysenwaage (Sartorius, Typ 1801) war es möglich, die Ausgangskomponenten für die Reaktionsmischungen mit einer Genauigkeit von ± 0.3 mg einzuwiegen. Ebenso erfolgten auch alle anderen Arbeiten an den Substanzen, wie z. B. das Füllen von Markröhrchen für röntgenographische Untersuchungen, das Beschicken von DTA-Tiegeln und Umfüllapparaturen unter der in der Box vorhandenen Schutzgasatmosphäre.

Als Schutzgas dient Argon, das über ein boxeigenes Gasreinigungssystem, bestehend aus Molekularsieb (Porenweite 30-40 pm) und einem hochdispersen Kupferkatalysator (BASF R 3-11), kontinuierlich aufgearbeitet wird. Das Molekularsieb dient zur Adsorption von H_2O und CO_2 , während O_2 durch den Kupferkatalysator (Bildung von CuO) chemisch gebunden wird. Das Gasreinigungssystem ist durch ein automatisch gesteuertes Programm regenerierbar, wobei das Molekularsieb im Vakuum ausgeheizt und der Kupferkatalysator durch ein Wasserstoff-Argon-Gasgemisch (Messer-Griesheim Ar W5 95% Ar 5% H_2) reduziert wird. Zur besseren Umwälzung des Schutzgases ist im Boxinnern ein Lüfter (Siemens Elmo-G Kompressor 2 BH 31 00-QACQ) angebracht.

Das Beschicken der Box erfolgt über eine seitlich angebrachte, evakuierbare Schleuse, die aus dem Inneren der Box mit Argon gefüllt werden kann.

Um die Evakuierung zu beschleunigen und die Gasreste zu minimieren, wird die Schleuse (Volumen etwa 75 l) über eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kugelkühlfalle evakuiert. Mit einer zweistufigen Drehschieberrotationspumpe (Typ D2A der Firma Leybold) ist in etwa zehn Minuten ein Druckbereich von kleiner 10^{-2} mbar erreichbar.

Alle benötigten Geräte wurden sorgfältig ausgeheizt und nach zweimaligem zehnminütigen Evakuieren der Schleuse und zwischenzeitlichem Fluten mit Argon in die Box eingebracht. Zur Kontrolle der Boxgasatmosphäre dient ein Stück Kaliummetall, das bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (Bildung von Kaliumhydroxid) eine weiße Färbung zeigt und beim Vorhandensein von Sauerstoff (Bildung von Kaliumoxiden) blau anläuft.

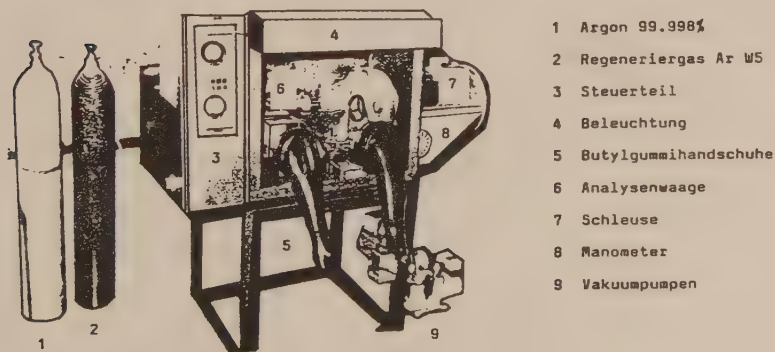


Abb. 3 Glove-Box

1.3 Umfüllapparatur

Mit Hilfe einer Umfüllapparatur (Abb. 4), die in der Glove-Box direkt mit den Präparaten beschickt wurde, schmolz man die Proben und die Tiegel mit den Reaktionsgemengen in Duran- und Quarzglasampullen ein. Die Umfüllapparatur wurde an die Vakuumapparatur angeschlossen, wo die Ampullen wahlweise im Vakuum oder unter Argonschutzgasatmosphäre mit einem Handbrenner abgeschmolzen werden konnten.

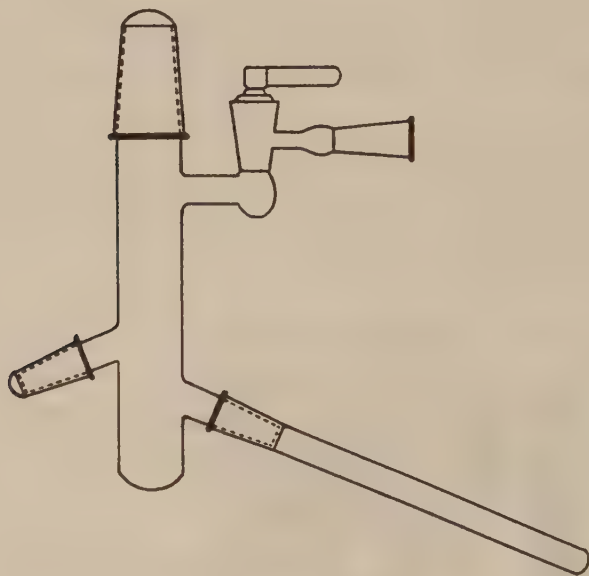
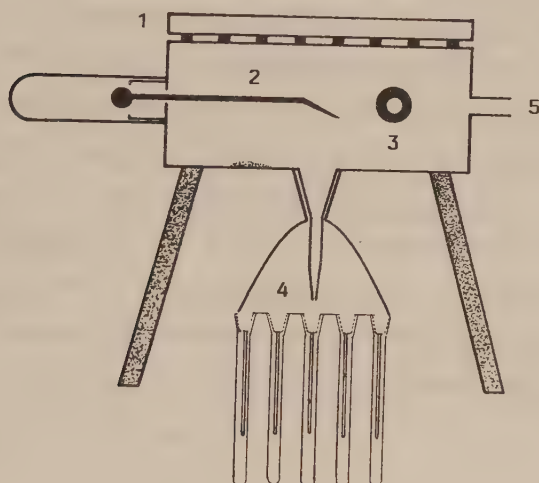


Abb. 4 Umfüllapparatur

1.4 Einkristallsuchapparatur

Die Suchapparatur (Abb. 5) besteht aus einem flachen Messingzylinder (15 cm weit, 8 cm tief) mit aufgeschraubter Plexiglasscheibe, die den Einblick in den Innenraum gestattet. Sie kann evakuiert und unter Argonschutzgasatmosphäre betrieben werden.



- 1 Plexiglasscheibe
- 2 Präpariernadel
- 3 Durchführung für Glasfaserlampe
- 4 drehbare Glasspinne
- 5 Argon bzw. Vakuum

Abb. 5 Einkristallsuchapparatur

Durch eine kleine Plexiglasscheibe an der Seite des Zylinders erfolgt die Beleuchtung mit einer Glasfaserlampe. Die zu untersuchenden Kristalle füllte man in der Trockenbox in Markröhrchen ($\varnothing$ 1 mm), die verschlossen und in den Messingzylinder eingebracht wurden. Die Suchapparatur wurde an die Vakuumapparatur angebracht und über Nacht evakuiert. Nach dem Fluten der Apparatur mit Argon wurden die Markröhrchen mit einer gasdicht nach außen durchgeführten Präpariernadel zerbrochen. Mit Hilfe einer Stereolupe suchte man geeignete Kristalle aus, die nacheinander durch die Öffnung am Boden des Messingzylinders in eine über einen Metallschliff drehbare Glasspinne geschoben wurden und von dort aus in die mit Picein befestigten Markröhrchen ($\varnothing$ 0.1-0.2 mm, in Überwurfampullen) gelangten. Nach Beendigung der Kristallsuche wurden die Überwurfampullen abgenommen, die Markröhrchen unter Argon abgeschmolzen und sorgfältig mit Picein verschlossen.

2. Röntgenographische Untersuchungen

2.1 Pulveraufnahmen

Die röntgenographische Untersuchung der pulverförmigen Substanzen erfolgte nach dem Guinier-Verfahren (39). Hierbei handelt es sich um ein fokussierendes Verfahren, das qualitativ bessere Aufnahmen ermöglicht als die Debye-Scherrer-Methode, da die Untergrundschwärzung geringer und die Schärfe der Reflexe größer ist. Bei Aufnahmen im Vakuum entfällt zusätzlich die Luftstreuung. Dadurch werden auch Reflexe mit geringeren Intensitäten auswertbar. Man arbeitet mit monochromatischer Strahlung, die durch einen fokussierenden Quarzeinkristallmonochromator erzeugt wird.

Verwendet wurde eine Kamera der Firma Enraf-Nonius (Modell FR 552), die mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung betrieben wurde. Diese Kamera bietet durch die Wahl verschiedener Probenträger die Möglichkeit, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben in Kapillaren aus Lindemannglas zu untersuchen oder mehrere Kristallpulver nebeneinander auf einem Metallgitter aufzutragen. Beide Probenträger ermöglichen die gleichzeitige Aufnahme des Röntgendiagrammes einer Referenzsubstanz (SiO_2), wodurch die Genauigkeit der Filmauswertung erhöht wird. Vermessen wurden die Filme mit einem optischen Ablesegerät der Firma Enraf-Nonius, Delft (Guinier-Viewer). Die Skaleneinteilung erlaubt eine Bestimmung der Reflexe auf $\pm 0.01^\circ$. Die

Reflexintensitäten der Aufnahmen wurden mit einem Photometer der Firma Zeiss (Typ G III) gemessen. Dem Untergrund wurde die Extinktion von 0% zugeordnet, die Reflexe also untergrundfrei gemessen. Die rechnerische Auswertung der Filme, einschließlich eventuell erforderlicher Korrekturen hinsichtlich möglicher Abweichungen des Standards erfolgte mit Hilfe von Computerprogrammen "Index", "Sina", "Asin" (40) an einem Kleinrechner.

2.2 Einkristallaufnahmen

Im Rahmen der Einkristalluntersuchungen wurden Schwenk-, Drehkristall-, Weissenberg-, Präzessions- und Laue-Aufnahmen angefertigt.

Für alle Einkristallröntgenfilmuntersuchungen standen Kameras der Firma Huber Diffraktionstechnik zur Verfügung. Die Drehkristallaufnahmen sowie die Aufnahmen nach Weissenberg wurden auf dem Kameratyp 102025 erstellt. Die Präzessions- und Laue-Aufnahmen wurden mit einer Kamera vom Typ 201074 angefertigt. Als Röntgenquelle diente eine Röhre mit Mo-Anode, deren Strahlung mit einem Zirkonfilter monochromatisiert wurde ($\lambda_{K\alpha} = 71.069 \text{ pm}$). Die Aufnahmedauer richtete sich nach der Art der Aufnahmetechnik. Sie lag zwischen einer Stunde für Justieraufnahmen (ohne Filter), sechs Tagen für Präzessions-Aufnahmen und vierzehn Tagen für Weissenberg-Aufnahmen.

Intensitätsmessungen der Beugungsreflexe konnten am Institut für Kristallographie der Ruhr-Universität Bochum und am Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex R3 bzw. Enraf-Nonius CAD-4) durchgeführt werden. Die Strukturrechnungen erfolgten am universitätseigenen Großrechner (Typ Cyber 185) unter Verwendung des Programmes SHELX76 (41). Weitergehende Informationen bezüglich röntgenstrukturanalytischer Arbeitsmethoden sind der entsprechenden Fachliteratur zu entnehmen (z.B. 42, 43).

3. Differentialthermoanalytische Untersuchungen

Die Differentialthermoanalyse dient zum Nachweis von Wärmeumsätzen bei physikalischen Vorgängen und chemischen Reaktionen, die mit Enthalpieänderungen verbunden sind, wie Modifikationsumwandlungen, Schmelzen, Festkörperreaktionen oder Zersetzungen.

Das Prinzip der Differentialthermoanalyse beruht darauf, thermische Effekte einer unbekannten Substanz im Vergleich zu einer Inertsubstanz, die im betrachteten Temperaturbereich keine thermischen Umwandlungen erfährt, zu registrieren (44, 45).

Für die Untersuchungen stand ein Simultan-Thermoanalysegerät der Firma Netzsch (Modell STA 429/409) zur Verfügung (Abb. 6).

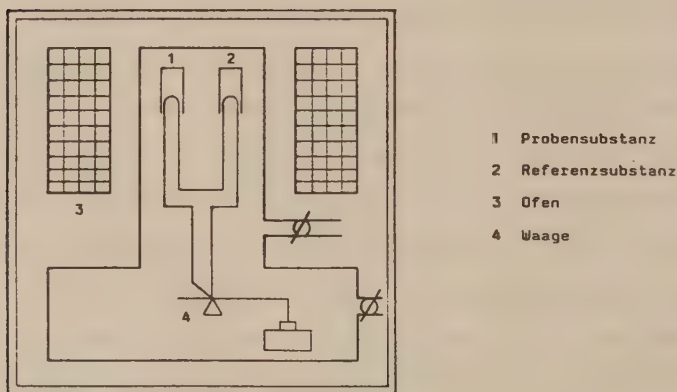


Abb. 6 DTA / TG-Apparatur

Mit dieser Apparatur lassen sich kombinierte DTA- und DTG-Messungen im Vakuum, unter Schutzgasen oder unter reaktiven Gasen durchführen. Die Messungen werden von einem Rechner (HP 86, 87) gesteuert, der die Meßdaten automatisch erfaßt und auf Diskette abspeichert. Mit einem speziellen Programm ist es möglich, charakteristische Temperaturen, Enthalpieänderungen und Gewichtsänderungen zu erfassen und graphisch und numerisch auszuwerten.

Die zu untersuchende Probe und die Referenzsubstanz befinden sich in einem temperierbaren Probenraum. Unter den Tiegeln sitzen die Lötstellen der Thermoelemente (Platin-10% Platin-Rhodium), die so gegeneinander geschaltet sind, daß die Spannungs- bzw. Temperaturdifferenz von Probe und Inertsubstanz gemessen wird.

Läuft in der Probe eine endotherme Reaktion ab, so bleibt ihre Temperatur hinter der der Inertsubstanz zurück, bei exothermen Reaktionen eilt sie der Temperatur der Inertsubstanz voraus. Die sich daraus ergebenden Temperaturdifferenzen werden über die erzeugte Thermospannung gemessen, verstärkt und aufgezeichnet. Gleichzeitig werden über eine elektromagnetisch kompensierte Waage, auf deren Wägebalken der Tiegelhalter mit den Tiegeln steht, das Gewicht der Probe sowie die Gewichtsänderung gemessen. Der Rechner und ein Mehrkanalschreiber zeichnen das Gewicht (TG), die Gewichtsänderung (DTG), die Temperatur (T), sowie die Temperaturdifferenz (DTA), auf.

Die verwendeten Korundtiegel verfügen über eingeschliffene Stopfen mit Kapillarbohrungen, so daß auch die Untersuchung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen, die in der Glove-Box eingewogen wurden, möglich war. Die Untersuchung der Proben erfolgte in einer Argonatmosphäre von ca. 1 bar. Eingesetzt wurden jeweils 40-100 mg Substanz. Als Referenzsubstanz diente α - Al_2O_3 . Die Anlage gestattet bei Verwendung eines Korundrohres Arbeitstemperaturen bis 1900 K. Es sind Aufheiz- und Abkühlraten von 0.1 bis 20.0 K/min wählbar. Da die Alkalimetalloxide eine extrem hohe Reaktivität gegenüber allen herkömmlichen Tiegelmaterialien aufweisen, mußten zur Lösung dieses Problems gesonderte Untersuchungen erfolgen, die später erläutert werden.

4. Pyknometrische Dichtebestimmung

Für die Strukturbestimmung einer Substanz ist die Kenntnis ihrer Dichte erforderlich. Wenn man aus der röntgenographischen Untersuchung das Volumen V der Elementarzelle bestimmt hat, kann man mit Hilfe des Molekulargewichtes und der experimentell ermittelten Dichte die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnen.

$$Z = \frac{d_{\text{exp}} \cdot V \cdot N_L}{M} \quad (N_L = 6.0225 \cdot 10^{23})$$

Die Dichte der dargestellten Substanzen wurde pyknometrisch bei 298 K bestimmt. Das Pyknometer besteht aus Meßgefäß, Kapillarstopfen mit Kernschliff und Überwurfkappe mit Hülsenschliff. Das Volumen des Pyknometers wird über Leerwägung und Wägung mit Wasserfüllung bestimmt. Zur Dichtebestimmung wurde es in der Glove-Box unter Argon zu 1/3 mit der luftempfindlichen Substanz gefüllt und gewogen. Dann füllte man es zur Hälfte mit Xylol und entgaste mehrere Minuten an einer Vakuumapparatur. Im Wasserbad wurde das Pyknometer auf 298 K temperiert und nach Trocknung gewogen. Die Messungen wurden mehrfach wiederholt.

Experimentell ermittelte Dichten sind aufgrund der Kristallfehler meist etwas kleiner als röntgenographisch bestimmte Dichten.

Die Berechnung der Substanzdichte erfolgte nach:

$$ds = \frac{ms}{Vp - ((mx+s)/(dx-dl))}$$

ms: Masse der eingewogenen Substanz

mx+s: Masse des Pyknometers mit Substanz und Xylol

Vp: Volumen des Pyknometers

dx: Dichte des Xylols bei 298 K

dl: Dichte der Luft bei 298 K

5. Analytische Untersuchungen

Die Alkalimetalloxide hydrolysieren an der Luft sofort. Da die Hydrolyse quantitativ erfolgt, wurde zur Reinheitskontrolle der Oxide das von RENGAGE, KLEMM und BRAUER (46, 47, 48, 49) in diesem Zusammenhang beschriebene Verfahren der acidimetrischen Titration angewandt. Proben von etwa 100-200 mg Oxid wurden in der Glove-Box in Präparategläser eingewogen. Die Oxide wurden ausgeschleust, vorsichtig in Wasser gelöst und die Analysenlösung auf 250 ml aufgefüllt. Man titrierte aliquote Teile von 20 ml mit 0.01 N Salzsäure auf $pH = 7.00 \pm 0.01$. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einem Knick-Labor pH-Meter (Typ 520) unter Verwendung einer Meßelektrode der Firma Philips, (Typ CA11).

III. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSUBSTANZEN

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden Alkalimetalloxide in sehr reiner Form benötigt.

Im folgenden Kapitel soll die Darstellung dieser Verbindungen etwas ausführlicher beschrieben werden, da für die Herstellung und Handhabung der Oxide aufgrund ihrer Eigenschaften und des großen apparativen Aufwands einige präparative Erfahrung erforderlich war.

Im wesentlichen wurde nach den im Lehrbuch von BRAUER (50) angegebenen Vorschriften verfahren, die jedoch teilweise etwas modifiziert worden sind.

1. Darstellung und Charakterisierung von Lithiumoxid

Lithiumoxid läßt sich durch thermischen Abbau im Vakuum relativ leicht aus anderen Lithiumverbindungen darstellen. Als besonders geeignet hat sich der Abbau von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erwiesen (51).

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a. von der Firma Merck bezogen) wurde in einem Achatmörser fein zerrieben. Etwa 10 g des feinpulvrigen Ausgangsproduktes wurden in einem Korundtiegel ($\varnothing$ 2 cm, Höhe $\approx$ 7 cm) im Ölpumpenvakuum in einem senkrecht stehenden Quarzrohr zwei Stunden bei 373 K vorgetempert. Dieser Tempervorgang diente zur Entfernung des Hydratwassers. Im Verlauf mehrerer Stunden erhöhte man die Temperatur auf 673 K. Der Aufheizvorgang mußte

langsam erfolgen, um zu verhindern, daß das Reaktionsgut schmolz und sich dann nur noch unvollständig abbauen ließ. Die Temperatur von 673 K wurde sechs Stunden beibehalten, anschließend im Verlauf weiterer drei Stunden auf 973 K gesteigert und für vierzehn Stunden konstant gehalten. Nach langsamem Abkühlen schleuste man das evakuierte Quarzrohr in die Glove-Box ein, wo das weiße, feinpulvrige Lithiumoxid zur röntgenographischen Untersuchung in ein Markröhrchen überführt wurde. Die Guinieraufnahmen von so dargestelltem Lithiumoxid ließen keine Fremdreﬂexe erkennen und lieferten eine Gitterkonstante von $a = 461 \pm 9$ pm (siehe Tabelle 1).

Lithiumoxid kristallisiert kubisch flächenzentriert im Anti-Calciumfluorid-Typ in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.

Die Analyse des Produktes wurde naßchemisch durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe von etwa 100 mg Lithiumoxid in Wasser gelöst und das Lithium acidimetrisch durch Titration mit 0,01 N Salzsäure bestimmt (47, 48). Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einem Knick-Labor-pH-Meter (Typ 520) unter Verwendung einer Meßelektrode der Firma Philips (Typ CA11). Für das oben dargestellte Lithiumoxid wurde ein Lithiumgehalt von 46,4% gefunden. Der für Lithiumoxid berechnete Wert beträgt 46,46%.

Tabelle 1

Kubische Indizierung einer Guinieraufnahme von Li_2O

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstante: $a = 461 \pm 9$ pm

Literaturwert: $a = 461$ pm (52)

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	d_o
1	1	1	8309	8346	100	2.67
2	0	0	11115	11129	55	2.31
2	2	0	22244	22257	95	1.63
3	1	1	30628	30603	80	1.39

hkl: kristallographische Indizes

θ_o : beobachteter Winkel θ

θ_c : berechneter Winkel θ

I_o : beobachtete Intensität

d_o : beobachteter Netzebenenabstand

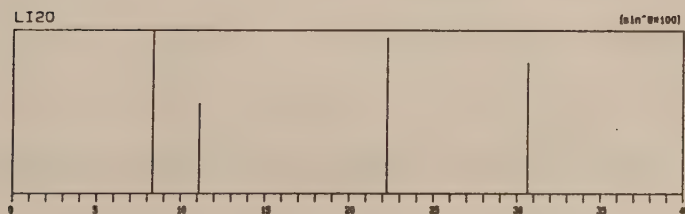


Abb. 7 Intensitätsdiagramm von Li_2O

2. Darstellung und Charakterisierung von Natriumoxid

Natriumoxid wird nach der Methode von KLEMENC, OFNER und WIRTH (6) durch Umsetzung von metallischem Natrium mit Natriumhydroxid gewonnen:



Das hierzu erforderliche unter Paraffinöl aufbewahrte, handelsübliche Natrium (Firma Riedel-De Haen), mußte durch Seigern von Verunreinigungen befreit werden.

2.1 Seigern von Natrium

Zum Seigern von Alkalimetallen (vornehmlich Natrium und Kalium) dient eine Apparatur aus Duranglas, die in Abb. 8 dargestellt ist. Die Seigerapparatur wurde mit einer leichten Neigung nach unten horizontal an die Vakuumapparatur angeschlossen und im Ölpumpenvakuum gut ausgeheizt. Das so vorbereitete Rohr beschickte man in der Glove-Box mit Natrium, schloß es wieder an die Apparatur an und evakuierte kurz. Anschließend füllte man das Seigerrohr mit Argon und schmolz das Natrium mit einem Handbrenner sehr vorsichtig auf. Man ließ das im unteren Teil des Rohres befindliche Metall oberflächlich erstarren und drehte das Rohr etwas um seine Längsachse, so daß das noch flüssige Metall unter der an der Glaswand anhaftenden Kruste herauslief. Diesen Vorgang wiederholte man

unter Drehung und Neigung des Rohres solange, bis das Metall sich am vorderen Ende des Seigerrohres befand. Dort wurde das Natrium in die beiden Ampullen überführt und nach dem Erstarren unter Argon abgeschmolzen.

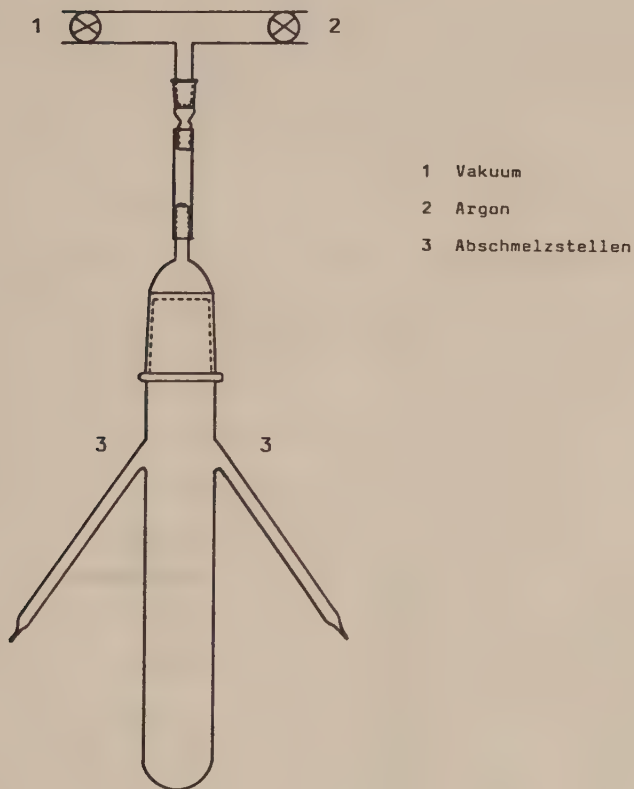


Abb. 8 Apparatur zum Seigern von Alkalimetallen

2.2 Umsetzung von Natrium mit Natriumhydroxid

Die Umsetzung von Natrium mit Natriumhydroxid wurde in einem Nickeltiegel durchgeführt, der mit einem Draht in ein durch geeignete Schliffe mit der Vakuumpapparat verbundenen Reaktionsrohr aus Duranglas (Abb. 9) eingehängt werden konnte. Vor der Präparation heizte man die Apparat im Vakuum gründlich aus, um an den Glaswandungen haftende Feuchtigkeit zu entfernen.

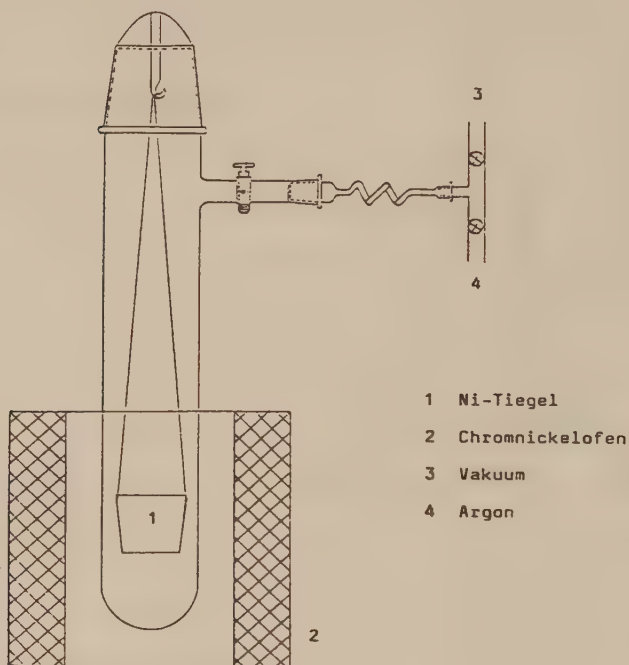


Abb. 9 Apparat zur Darstellung von Natriumoxid

Für die weiteren Arbeitsgänge füllte man das Reaktionsrohr mit Argon und ließ das Gas mit leichtem Überdruck durch den locker aufgesetzten oberen Schliff strömen. Auf diese Weise war ein Öffnen der Apparatur möglich, ohne daß das Eindringen von Luft befürchtet werden mußte. Eine Ampulle mit geseigertem Natrium wurde gewogen, durch Abbrechen der Spitze geöffnet und unter Argon mit Hilfe eines Edelstahldrahtes am Haken der Schliffkappe des Reaktionsrohres befestigt. Durch kurzes Evakuieren der Apparatur entfernte man möglicherweise eingedrungene Luft. Anschließend wurde das Natriummetall unter Argon durch vorsichtiges Erhitzen des Reaktionsrohres mit einem Stadtgasbrenner aufgeschmolzen. Durch leichtes Evakuieren entleerte man die Ampulle in den Nickeltiegel und entfernte sie nach dem Erstarren des Natriums unter Schutzgas aus dem Reaktionsrohr. Die leere Ampulle wurde zusammen mit der abgebrochenen Spitze zurückgewogen. Mit Hilfe eines Trichters füllte man die erforderliche Menge an Natriumhydroxid-Granalien (Firma Merck) unter Argon in den Nickeltiegel. Um eine quantitative Umsetzung des Natriumhydroxids zu erreichen, wurde ein Überschuß an Natrium verwendet. Die Reaktionsmischung temperte man in einem unten geschlossenen Röhrenofen. Bei 570 bis 590 K setzte die Reaktion ein. Der entstehende Wasserstoff wurde durch leichtes Evakuieren entfernt. Nach beendeter Reaktion destillierte man das überschüssige Natrium bei

650 K im Vakuum ab. Es schlug sich an den kälteren Teilen des Reaktionsrohres nieder. Zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Metalls, wurde das Produkt in der Glove-Box in einer Achatreibschale gemörsert und einer erneuten Destillation unterworfen. Einen Teil des weißen, pulverförmigen Endproduktes füllte man zur röntgenographischen Untersuchung in ein Markröhrchen.

Die Guinieraufnahme ließ sich durchgängig kubisch indizieren (Tabelle 2) und zeigte keine Fremdreflexe. Als Gitterkonstante erhielt man $a = 556 \pm 7$ pm. Natriumoxid kristallisiert kubisch flächenzentriert im Anti-Calciumfluorid-Gitter in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.

Der Natriumgehalt der Probe wurde durch Titration mit 0.01 N Salzsäure bestimmt (47, 48). Zur Messung des pH-Wertes diente ein Knick-Labor-pH-Meter (Typ 520) unter Verwendung einer MeBelektrode der Firma Philips (Typ CA11).

Man fand einen Natriumgehalt von 74.0 %. Der für Natriumoxid berechnete Wert beträgt 74.17 % Natrium.

Tabelle 2

Kubische Indizierung einer Guinieraufnahme von Na_2O

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstante: $a = 556 \pm 7$ pm

Literaturwert: $a = 556$ pm (53)

h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$	I_o	d_o
1	1	1	5747	5758	70	3.21
2	0	0	7668	7677	80	2.78
2	2	0	15348	15355	100	1.97
3	1	1	21117	21114	30	1.68
2	2	2	23089	23033	40	1.60
4	0	0	30705	30711	60	1.39
3	3	1	36446	36469	10	1.28
4	2	0	38389	38389	50	1.24

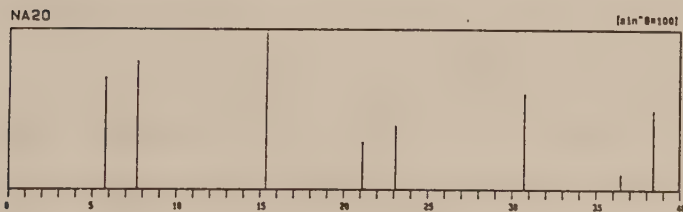
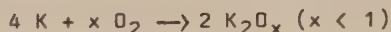


Abb. 10 Intensitätsdiagramm von Na_2O

3. Darstellung und Charakterisierung von Kaliumoxid

Kaliumoxid wird nach BRAUER (50) durch Umsetzung des Metalls mit einer zur vollständigen Oxidation nicht ausreichenden Menge elementaren Sauerstoffs dargestellt:



Der dabei nicht umgesetzte Metallüberschuß wird durch Abdestillieren entfernt. Das für die Oxidation benötigte Kalium muß vor der Präparation durch Seigern und anschließende zweifache Destillation gereinigt werden. Das Seigern von Kaliummetall erfolgt wie in Abschnitt 2.1 bei der Darstellung von Natriumoxid beschrieben.

3.1 Destillation des geseigerten Kaliums

Für die zweifache Destillation des Kaliums wird eine aus einem Stück gefertigte Duranglasapparatur verwendet (Abb. 11). Die Destillationsapparatur wurde an die Vakuumapparatur angesetzt und im Diffusionspumpenvakuum gut ausgeheizt. Anschließend füllte man die Apparatur mit Argon und entleerte nach der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Methode die Ampullen mit geseigertem Kalium in den ersten tiefer liegenden Kolben der Destillationsapparatur. Nach dem Erstarren des Metalls wurde der Einfüllstutzen an der mit 1 bezeichneten Stelle unter Argon abgeschmolzen. Anschließend destillierte man das Kalium im Diffusionspumpenvakuum unter vorsichtigem Erhitzen mit einem

Stadtgas/Sauerstoffbrenner in den zweiten Rundkolben und schmolz an der mit 2 bezeichneten Stelle unter Argon ab, um bei der weiteren Destillation eine Rückdestillation des Metalls zu verhindern. Aus dem zweiten Rundkolben wurde das Kalium in die Ampullen destilliert. Man schmolz zunächst den zweiten Rundkolben und anschließend die zu 2/3 gefüllten Ampullen ab. Beim Abschmelzen der Ampullen mußte das obere Ende zu einem Häkchen ausgezogen werden, um ein Aufhängen bei der späteren Entleerung zu ermöglichen.

Da das Destillieren von Alkalimetallen nicht ungefährlich ist, sind einige Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Es soll stets geeignete Schutzkleidung (Kittel, Gesichtsschutz, Asbesthandschuhe) getragen werden. Außerdem sollten einige Eimer mit trockenem Sand als einzig geeignetes Mittel zum Löschen eines Metallbrandes bereitgehalten werden. Das Erhitzen der Apparatur muß äußerst vorsichtig geschehen, um ein Erweichen des Glases und ein Zerbersten der Apparatur zu verhindern.

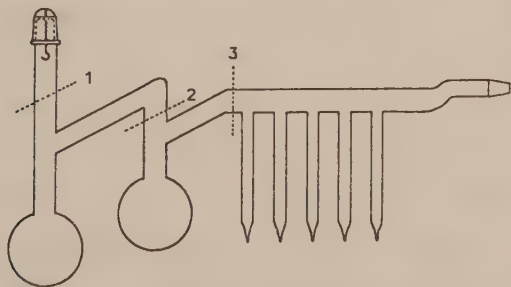


Abb. 11 Apparatur zur Destillation von Alkalimetallen

3.2 Oxidation des Kaliums

Die Oxidation des Kaliummetalls erfolgt mit Hilfe der Vakuumparatur, die zu diesem Zweck mit einer Gasdosiereinrichtung (Abb. 12) versehen ist.

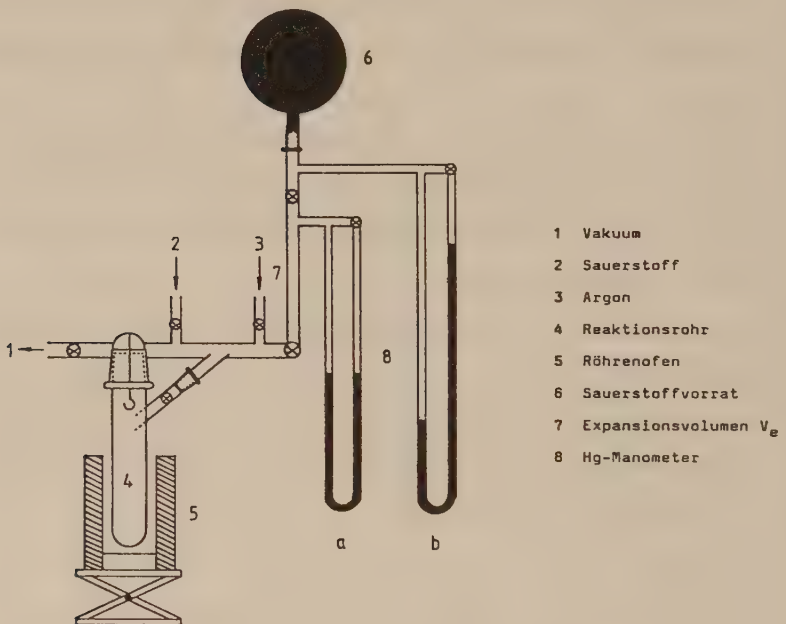


Abb. 12 Apparativer Aufbau zur Oxidation von Alkalimetallen mit einem Gasdosimeter

Die Apparatur wurde im Vakuum sorgfältig ausgeheizt, um die Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend füllte man das Sauerstoffvorratsvolumen von $4276,5 \pm 25$ ml aus dem Trockenturm der Vakuumanlage auf einen Druck von 700 mbar Sauerstoff. Man ermittelte unter Zuhilfenahme des idealen Gasgesetzes ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) eine bestimmte Sauerstoffmenge, die am Manometer b als Druckänderung im Vorratsvolumen ablesbar war. Zur Entfernung noch vorhandenen Sauerstoffs wurden die übrige Apparatur und das senkrecht stehende Reaktionsrohr evakuiert. Eine Ampulle mit zweifach destilliertem Kalium wurde gewogen und durch Abbrechen der Spitze geöffnet. Das Metall brachte man, wie bei der Darstellung von Natriumoxid beschrieben, in das senkrecht stehende Reaktionsrohr ein. Die leere Kaliumampulle wurde zusammen mit der abgebrochenen Spitze zurückgewogen. Gemäß der Reaktionsgleichung konnte man nun die erforderliche Sauerstoffmenge berechnen bzw. die der berechneten Sauerstoffmenge entsprechende Druckänderung P im Vorratsvolumen ermitteln. Da sich im Verlauf der Oxidation zunächst auch höhere Oxide bildeten, die später durch Tempern mit nicht umgesetztem Kaliummetall reduziert wurden, arbeitete man nur mit 95% Umsatz bezogen auf K_2O . Zur Oxidation füllte man aus dem Vorratsvolumen das Expansionsvolumen V_g mit Sauerstoff und brachte nur die in V_g befindliche Gasmenge sehr vorsichtig mit dem Metall zur Reaktion. Zu Beginn der Reaktion wurde das Kaliummetall mit dem Handbrenner vorsichtig aufgeschmolzen, im weite-

ren Verlauf der Oxidation reichte dann aber die freiwerdende Reaktionswärme aus, um die Reaktion in Gang zu halten. Der Fortgang der Oxidation konnte anhand der Änderung des im Reaktionsrohr vorhandenen Sauerstoffdrucks, abzulesen am Manometer a, verfolgt werden. Das Expansionsvolumen V_e wurde so lange mit Sauerstoff gefüllt, den man zur Reaktion brachte, bis die vorher berechnete Gasmenge aus dem Vorratsvolumen, abzulesen am Manometer b, entnommen war.

Zu Beginn der Reaktion änderte die metallisch silbern glänzende Kaliumschmelze ihre Farbe zunächst zu einer Bronzetönung. Nach etwa 50% igem Umsatz erstarrte die Schmelze und es bildeten sich grauschwarze, moosartige Strukturen, die an der Innenwand des Reaktionsrohres emporwuchsen. Eine Gelbfärbung der moosartigen Strukturen gegen Ende der Oxidation wies auf die Bildung von Kaliumperoxid hin.

Nach Beendigung der Reaktion evakuierte man das Reaktionsrohr, um eventuell vorhandenen Restsauerstoff zu entfernen. Das erhaltene Rohprodukt erhitze man unter Argon mit einem vertikal verschiebbaren Röhrenofen langsam auf 600 K. Nach dreistündigem Tempern wurde das erkaltete Reaktionsrohr evakuiert und in die Glove-Box eingeschleust, wo das noch grau gefärbte, sehr harte Rohprodukt mit einem Glaspistill sehr fein verrieben wurde. Zur Reduktion der bei der Oxidation zunächst mit-entstandenen höheren Oxide zum K_2O wurde das Reaktions-

rohr erneut an die Vakuumapparatur angeschlossen und langsam unter Argon auf 600 K erhitzt. Nach dem Erkalten mörserte man das Reaktionsprodukt nochmals unter Argon. Anschließend destillierte man das überschüssige Kaliummetall bei $P < 10^{-4}$ mbar und 600 K ab. Das Metall schlug sich als silbrig glänzender Spiegel an der kalten Wand des nicht im Ofen befindlichen Reaktionsrohrteiles nieder.

Als Endprodukt erhielt man in Ausbeuten von etwa 70% ein in der Hitze gelbes, in der Kälte weißes, leicht zu zerstoßendes Pulver. Das Kaliumoxid wurde in der Trockenbox in sorgfältig ausgeheizte Duranglasampullen gefüllt, die man mit Hilfe einer Umfüllapparatur an die Vakuumapparatur überführte und dort unter Argon abschmolz. Ein Teil des Produktes wurde gemörsert, in Markröhrchen gefüllt und röntgenographisch untersucht.

Die angefertigte Guinieraufnahme war frei von Fremddreflexen und ließ sich kubisch indizieren (Tabelle 3). Als Gitterkonstante erhielt man $a = 644 \pm 6$ pm. Kaliumoxid kristallisiert kubisch flächenzentriert im Anti-Calciumfluorid-Typ in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.

Durch Titration der Probe mit 0.01 N Salzsäure ermittelte man den Kaliumgehalt der Probe. Er betrug 83.1 %. Der für Kaliumoxid berechnete Wert ergibt sich zu 83.02 % Kalium.

Tabelle 3

Kubische Indizierung einer Guinieraufnahme von K_2O

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstante: $a = 644 \pm 6$ pm

Literaturwert: $a = 644$ pm (53)

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	d_o
1	1	1	4262	4285	35	3.73
2	0	0	5701	5714	85	3.23
2	2	0	11391	11427	100	2.28
3	1	1	15709	15712	15	1.94
2	2	2	17141	17141	55	1.86
4	0	0	22852	22854	50	1.61
3	3	1	27141	27140	5	1.47
4	2	0	28569	28568	60	1.44
4	2	2	34300	34282	75	1.32

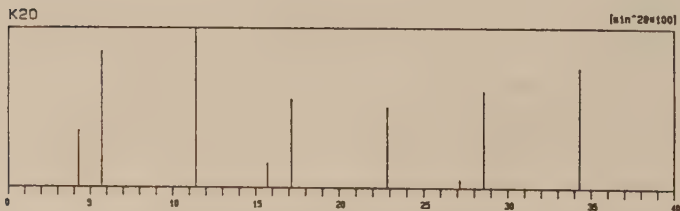


Abb. 13 Intensitätsdiagramm von K_2O

4. Darstellung und Charakterisierung von Rubidiumoxid und Cäsiumoxid

Die für die Präparation von Rubidiumoxid und Cäsiumoxid benötigten Metalle wurden durch Reduktion von Rubidiumchlorid bzw. Cäsiumchlorid mit Calcium gewonnen.



4.1 Reduktion von Rubidiumchlorid und Cäsiumchlorid mit Calcium

Der schematische Aufbau, der für die Darstellung von Rubidium und Cäsium benötigten Apparatur ist in Abb. 14 dargestellt.

Zur Vorbereitung heizt man das in Form von Spänen oder Granulat vorliegende Calcium (Merck; 98,5%) im später zu verwendenden Reaktionstiegel in einem senkrecht stehenden Quarzrohr im Ölpumpenvakuum bei 980 K aus. Während des Aufheizens erfolgt bei 670 K lebhaft Gasabgabe, bei etwas höherer Temperatur destillieren Verunreinigungen, vor allem die bei der anschließenden Reaktion sehr störenden Metalle Natrium und Kalium ab. Dem im eisernen Reaktionstiegel befindlichem vorgereinigtem Calcium mischt man die erforderliche Menge an Rubidiumchlorid (Cäsiumchlorid) bei. Die Alkalichloride trocknet man zuvor bei 420 K im Trockenschrank. In der beschriebenen Apparatur läßt sich jeweils ein Ansatz von 10 g Calcium

mit 25 g Rubidiumchlorid (35 g Cäsiumchlorid) zur Reaktion bringen. Die Öffnung des Eisentiegels verschloß man mit Stahlwolle und stellte den Tiegel in das Reaktionsrohr aus Duranglas. Das Reaktionsgefäß wurde in einen unten verschlossenen Röhrenofen geschoben und mit leichter Neigung (siehe Abb. 14) an die Vakuumapparatur angeschlossen.

Das Rohr wurde zunächst langsam im Diffusionspumpenvakuum bis 520 K aufgeheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur getempert, um Feuchtigkeitsreste aus Apparatur und Reaktionsgut zu entfernen. Anschließend wurde die Temperatur im Verlaufe mehrerer Stunden vorsichtig weiter gesteigert. Bei etwa 770 K beobachtete man erste Metallabscheidungen an der Wand des Reaktionsrohres. Die Hauptmenge des reduzierten Metalls destillierte bei 870-920 K über. Durch vorsichtiges Aufheizen bis maximal 980 K konnte die Ausbeute weiter gesteigert werden.

Hierbei ist jedoch zu beachten, daß Duranglas bereits bei 920 K zu erweichen beginnt. Bei Erreichen dieser Temperatur legt sich das den Tiegel umgebende Glas dicht an die Tiegelwandung an. Dieser Vorgang erfolgt nur dann ohne Rißbildung, wenn ursprünglich zwischen Tiegel und Glaswand wenig Spiel (max. 1 mm) bestand. Das Alkalimetall destilliert in fast quantitativer Ausbeute in die Vorlage.

Nach beendeter Reduktion erwärmte man den oberen Teil der Apparatur, damit an den Wandungen haftendes Metall

schmolz und in die Ampulle lief, die dann unter Argon abgeschmolzen und für die weiter durchzuführende Reinigungsdestillation an der Abschmelzstelle mit einem Glas-
haken versehen wurde.

Das Reaktionsgefäß wird beim Abkühlen gewöhnlich zerstört. Vorsicht ist daher geboten.

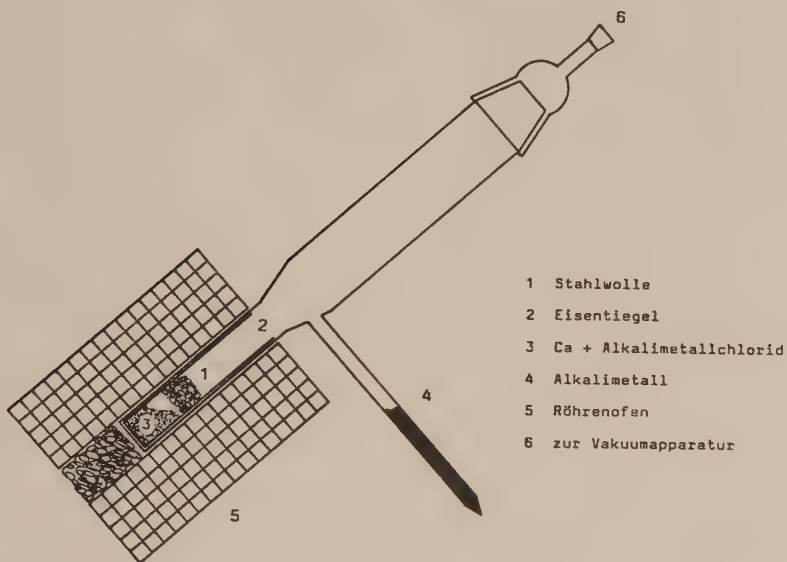


Abb. 14 Apparatur zur Reduktion von RbCl und CsCl

4.2 Oxidation von Rubidium und Cäsium

Die so dargestellten Metalle Rubidium und Cäsium wurden zur Reinigung einer zweifachen Vakuumdestillation unterzogen. Der Vorgang erfolgt wie bei der Darstellung von Kaliumoxid beschrieben.

Die gereinigten Metalle wurden mit dem Gasdosimeter zu Rubidiumoxid und Cäsiumoxid oxidiert. Die Rohprodukte temperte man anschließend bei 470 K und destillierte das überschüssige Metall bei 490-520 K ab.

So dargestelltes Rubidiumoxid ist leicht gelblich gefärbt, während Cäsiumoxid orangerote, schuppenförmige Kristalle bildet.

Rubidiumoxid kristallisiert kubisch flächenzentriert im Anti-Calciumfluorid-Typ in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die Guinieraufnahme war frei von Fremdreflexen und ließ sich mit $a = 680 \pm 7$ pm kubisch indizieren (Tabelle 4).

Cäsiumoxid kristallisiert hexagonal im Anti- $CdCl_2$ -Typ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die Guinieraufnahme war frei von Fremdreflexen und durchgängig hexagonal indizierbar. Man erhielt die Gitterkonstanten $a = 425 \pm 3$ pm und $c = 1903 \pm 4$ pm (Tabelle 5).

Tabelle 4

Kubische Indizierung einer Guinieraufnahme von Rb_2O

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstante: $a = 680 \pm 7$ pm

Literaturwert: $a = 675.5$ pm (46)

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	d_o
1	1	1	3845	3845	15	3.93
2	0	0	5130	5127	95	3.40
2	2	0	10234	10255	100	2.41
2	2	2	15375	15383	60	1.96
4	0	0	20514	20511	50	1.70
4	2	0	25628	25638	70	1.52
4	2	2	30735	30766	70	1.39

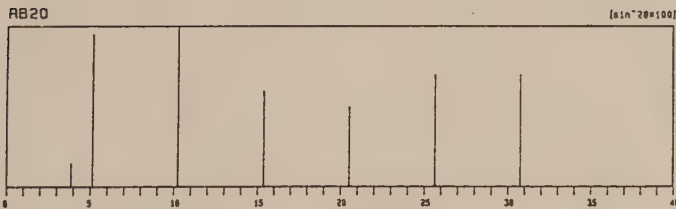


Abb. 15 Intensitätsdiagramm von Rb_2O

Tabelle 5

Hexagonale Indizierung einer Guinieraufnahme von Cs_2O

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstanten: $a = 425 \pm 3$ pm; $c = 1903 \pm 4$ pm

Literaturwert: $a = 425.6$ pm; $c = 1899$ pm (55)

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	d_o
0	0	3	1487	1474	10	6.32
1	0	2	5018	5015	80	3.44
0	0	6	5908	5897	100	3.17
1	0	4	6976	6981	90	2.92
1	1	0	13083	13080	70	2.13
1	0	8	14867	14844	90	1.99
2	0	2	18097	18095	40	1.81
1	1	6	18979	18977	50	1.77
2	0	4	20095	20061	30	1.72
1	0	10	20721	20742	60	1.69
0	0	12	23675	23590	40	1.58
1	0	11	24206	24182	20	1.57
2	1	4	33140	33142	30	1.34
1	1	12	36565	36670	90	1.27
2	1	8	41043	41005	30	1.20

Cs_2O

($\sin^2\theta \cdot 100$)

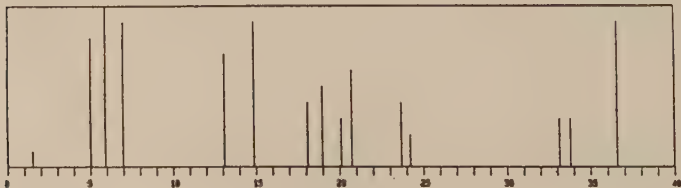


Abb. 16 Intensitätsdiagramm von Cs_2O

Da die Metrik und die Abstände der binären Oxide in späteren Kapiteln noch diskutiert werden, seien die wichtigsten Größen in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt. Aufgeführt sind die Daten aus den eigenen Untersuchungen.

Tabelle 6

Zusammenstellung der wichtigsten Daten der selbst dargestellten binären Alkalimetalloxide

	a(pm)	RG	Z	$V_m(\text{cm}^3/\text{mol})$	$d_{\text{rö}}(\text{g}/\text{cm}^3)$
Li ₂ O	461	Fm3m	4	59.00	2.025
Na ₂ O	556	Fm3m	4	103.51	2.395
K ₂ O	644	Fm3m	4	160.85	2.342
Rb ₂ O	680	Fm3m	4	189.37	3.949
Cs ₂ O a = c = 1903	425	$\bar{R}3m$	3	179.28	4.716

	Me-O (pm)	Me-Me (pm)	O-O (pm)
Li ₂ O	199.6	230.5	326.0
Na ₂ O	240.8	278.0	393.2
K ₂ O	278.9	322.0	455.4
Rb ₂ O	294.5	340.0	480.8
Cs ₂ O	286.0	419.0	425.0

IV. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM LITHIUMOXID / KALIUMOXID

1. Herstellung der Reaktionsgemenge und Voruntersuchungen

1.1 Differentialthermoanalytische Untersuchungen

Um eventuell erste Anhaltspunkte für die Existenz einer Verbindung im System Lithiumoxid / Kaliumoxid zu erhalten, wurden zunächst differentialthermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Zu Beginn untersuchte man die Oxide Lithiumoxid und Kaliumoxid und anschließend das Gemenge $\text{Li}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$.

Für alle DTA-Untersuchungen wurden Tiegel aus Sinterkorund und Silber mit Deckel verwendet, die man in der Glove-Box mit etwa 100-200 mg Substanz füllte.

Da die Alkalimetalloxide sich gegenüber allen herkömmlichen Tiegelmaterialien sehr aggressiv verhalten, wurden die Messungen in Silber- und Korundtiegeln mehrfach wiederholt, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Man erhitzte die Proben unter strömendem Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5K/Min. Als Inertsubstanz diente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Unter diesen Bedingungen ließen sich die Untersuchungen in Korundtiegeln bis zu einer Temperatur von 900 K und in Silbertiegeln bis 800 K durchführen. Bei höheren Temperaturen wurde das Tiegelmaterial angegriffen, so daß keine verlässlichen Aussagen hinsichtlich der spezifischen Eigenschaften der Oxide gemacht werden konnten.

Im untersuchten Temperaturbereich traten beim Lithiumoxid und beim Kaliumoxid keine DTA-Signale und Gewichtsänderungen auf, d. h. es fanden weder Phasenumwandlungen noch Zersetzungen statt. Die von den DTA-Proben angefertigten Guinieraufnahmen zeigten nur die Beugungslinien der kubisch-flächenzentrierten Modifikationen von Lithiumoxid und Kaliumoxid. Diese Beobachtungen widersprechen den von TOUZAIN (56) beim Kaliumoxid beobachteten Phasenumwandlungen bei 590 K und 640 K, sowie der Zersetzung, die oberhalb 720 K einsetzen soll. Durch differentialthermoanalytische Untersuchungen fand TOUZAIN drei K_2O -Phasen, deren Gitterkonstanten er mit Hilfe von Hochtemperaturdiffraktometer- und Debye-Scherrer-Aufnahmen ermittelte. Die bekannte Raumtemperaturphase γ - K_2O soll sich bei 590 K in ein kubisch primitives β - K_2O mit $a = 1212$ pm umwandeln. Bei 645 K erfolgt eine schnelle Umwandlung in ein rhomboedrisches α - K_2O mit $a = 1254$ pm und $\alpha = 91.5^\circ$. Ab 720 K tritt nach TOUZAIN Zersetzung des Kaliumoxids in Kaliumperoxid und metallisches Kalium ein. Diese Beobachtungen konnten durch die eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten ist die Reinheit des verwendeten Kaliumoxids. Bei Kaliumoxidproben, die noch Reste an Metall enthielten, wurde bereits bei Temperaturen oberhalb 650 K Zersetzung beobachtet.

Der in der Literatur mit > 1973 K (57) angegebene Schmelzpunkt des Lithiumoxids konnte bei den eigenen

Untersuchungen aus oben erwähnten Gründen nicht überprüft werden. Im untersuchten Temperaturbereich traten, wie auch in der Literatur (58) beschrieben, keine Modifikationsumwandlungen auf.

Die differentialthermoanalytischen Untersuchungen des Gemenges Lithiumoxid : Kaliumoxid = 1 : 1 gestalteten sich sehr schwierig, da alle vorhandenen Tiegelmaterialien von der Lithiumoxid- / Kaliumoxidschmelze angegriffen wurden. In den Aufheizkurven waren die thermischen Effekte stets von den exothermen Signalen der Reaktion der Probe mit dem Behältermaterial überlagert. In den Abkühlkurven jedoch zeigten sich auswertbare Peaks. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Proben möglichst rasch bis kurz über den Schmelzpunkt aufgeheizt und anschließend die Abkühlkurven aufgenommen. Der Schmelzpunkt des Lithiumoxid/Kaliumoxid-Gemenges liegt bei etwa 793 K und war zuvor durch Temperversuche im senkrecht stehenden Quarzrohr in Korundtiegeln unter Argon ermittelt worden. Die DTA-Messungen wurden mehrfach wiederholt und in Korund- und Silbertiegeln durchgeführt, um Peaks, die von Reaktionen mit dem Tiegelmaterial herrührten, sicher ausschließen zu können. Bei den Untersuchungen am Gemenge Lithiumoxid : Kaliumoxid = 1 : 1 trat stets ein exothermer Peak zwischen 750 und 770 K auf. Die von den untersuchten Proben angefertigten Guinieraufnahmen wiesen die Reflexe von Lithiumoxid und Kaliumoxid und

außerdem eine Reihe neuer Reflexe auf. Diese Ergebnisse lassen möglicherweise auf die Existenz einer neuen Verbindung schließen, müssen aber in Anbetracht der oben beschriebenen Schwierigkeiten zunächst mit Vorsicht betrachtet werden. Temperversuche in weiten Korund- und Silbertiegeln in abgeschmolzenen Duran- bzw. Quarzampullen sollen klären, ob sich wirklich eine neue Verbindung gebildet hat.

1.2 Herstellung der Reaktionsgemenge

Zunächst wurden in trockener Argonatmosphäre aus den selbst dargestellten Oxiden Lithiumoxid und Kaliumoxid farblose Gemenge verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzungen hergestellt. Die Oxide wurden in der Glove-Box gehandhabt und die eingewogenen Mengen zur Homogenisierung in einem Achatmörser innig verrieben. Anschließend füllte man etwa 500 mg der Ausgangsgemenge in Korund- bzw. Silbertiegel ($\varnothing$: 0.5 cm, Höhe : 2 cm), die gewogen, mit einem Stopfen verschlossen und in eine zuvor im Vakuum gut ausgeheizte Duranglasampulle eingebracht wurden. Die Duranampullen wurden mit Hilfe einer Umfüllapparatur an die Vakuumapparatur überführt, wo sie zunächst auf 10^{-4} mbar evakuiert und anschließend unter Argon abgeschmolzen wurden.

1.3 Temperversuche

Die Reaktionsgemenge wurden in den abgeschmolzenen Ampullen in senkrecht stehenden Chromnickelöfen bei Temperaturen von 573-773 K getempert. Die Temperzeiten lagen zwischen fünfzehn Minuten und sechs Wochen. Nach dem Tempern schreckte man die Substanzen ab, sägte die Ampullen an und schleuste sie in die Glove-Box ein. Dort wurden sie in der Argonatmosphäre geöffnet. Da die Rückwaage der Tiegel durchweg Gewichtsabnahmen oder gleichbleibendes Gewicht ergab, wurde ein Eindringen von Luft (Reaktion mit O_2) ausgeschlossen. Zu Beginn der Versuchsreihe heizte man die Proben langsam auf die Endtemperaturen auf. Die Produkte dieser Reaktionen waren weiß und schmierig, hafteten stark an der Tiegelwand und lieferten sehr linienreiche Guinierdiagramme, die nicht indiziert werden konnten. Auch die Wahl anderer Tiegelmaterialien als Korund (Silber, Gold, Nickel) führte bei langsamem Aufheizen zu linienreichen Beugungsdiagrammen, die jedoch keine Ähnlichkeit mit den Diagrammen der in Korundtiegeln dargestellten Proben aufwiesen. Bei Verwendung von Silbertiegeln beobachtete man eine Dunkelfärbung der Reaktionsmischung, besonders an der Kontaktfläche der Substanz mit der inneren Tiegelwandung. Bei Verwendung von sehr engen Tiegeln erhielt man ebenfalls schmierige, weiße Reaktionsprodukte mit sehr linienreichen Röntgen-diagrammen. Eine Reaktion der Gemenge mit dem Tiegel-

material konnte unter den beschriebenen Versuchsbedingungen sowohl in Korund- als auch in Metalltiegeln nicht verhindert werden und führte zur Modifizierung der Parameter. Die Ampullen wurden direkt in den vorgeheizten Ofen eingeführt, wodurch die Probe zu einem Stab sinterte und Reaktionen mit der Tiegelwand weitgehend ausgeschlossen wurden.

Aus den bei 573, 623 und 673 K getemperten Reaktionsmischungen aller Stöchiometrien entstanden graue bis graugelbe Pulver. Die Guinierdiagramme der Proben zeigten lediglich die Reflexe der Ausgangskomponenten Lithiumoxid und Kaliumoxid. Selbst bei längeren Temperzeiten bis zu sechs Wochen, entstanden keine neuen Spezies.

Die bei 773 K getemperten Reaktionsmischungen der Stöchiometrie Lithiumoxid : Kaliumoxid = 1 : 1 ergaben hellgelbe, stark gesinterte Produkte, die sich zu polykristallinen Substanzen zerstoßen ließen. Die Guinierdiagramme dieser Proben zeigten die Reflexe der beiden Ausgangssubstanzen Lithiumoxid und Kaliumoxid neben einer Reihe neuer Reflexe. Eine Verlängerung der Temperzeit führte nicht zum Verschwinden der Beugungslinien der binären Oxide, jedoch erschienen die neu hinzukommenden Reflexe immer in vergleichbarer, konstanter Intensität. Um sicherzustellen, daß es sich bei der neuen Verbindung nicht um ein Reaktionsprodukt des Alkalimetalloxidgebietes mit dem Korundtiegel handelte, wurden die Temperversuche bei 773 K unter identischen Bedingungen in Pro-

benbehältern aus Silber, Nickel und Magnesiumoxid wiederholt. Man erhielt vergleichbare Guinierdiagramme, so daß eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial ausgeschlossen werden konnte.

Somit war eine neue Verbindung entstanden, deren Zusammensetzung zunächst mit KLiO angenommen wurde. Eine Klärung der Stöchiometrie auf naßchemischem Wege war nicht möglich, da im Produkt noch beide Ausgangsverbindungen vorlagen. Auch eine Mikrosondenuntersuchung versprach wegen der extremen luft- und feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen keinen Erfolg. Daher war zur Lösung des Problems eine eingehende Untersuchung der neuen Verbindung mit Hilfe von Einkristalldaten erforderlich. Hierzu mußten zunächst geeignete Kristalle präpariert werden.

2. Strukturbestimmung von KLiO

2.1 Präparation von KLiO-Einkristallen

Einkristalle lassen sich präparieren, indem man die betreffende Substanz etwas unterhalb ihrer Schmelztemperatur längere Zeit tempert. Meistens ist die Beweglichkeit der Teilchen dann groß genug, so daß sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Kristalle isolieren lassen.

Das Tempern stöchiometrischer Gemenge von Lithiumoxid : Kaliumoxid = 1 : 1 bei 773 K in Korund- und Silbertiegeln lieferte stets polykristalline Produkte. Auch durch Variation der Temperzeit oder der Temperatur gelang es nicht einkristallines Material zu erhalten. Das Reaktionsgemisch war bereits bei 793 K geschmolzen und eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial hatte eingesetzt. Problematisch war weiterhin die Unvollständigkeit der Reaktion. In den aus den Temperversuchen bei 773 K erhaltenen Produkten waren stets beide Ausgangsoxide enthalten. Um KLiO in einkristalliner Form und möglichst frei von Ausgangssubstanzen zu präparieren, wurden bereits getemperte Lithiumoxid / Kaliumoxid-Gemenge in einer Achatreibschale fein gemörsert und erneut vierzehn Tage bei 773 K getempert. Das Röntgendiagramm zeigte eine Zunahme der Reflexintensitäten der neuen Substanz, wogegen die Reflexintensitäten der Ausgangssubstanzen zurückgegangen waren. Um eine noch weitere Umsetzung zu erreichen, wurde das Produkt noch zweimal unter obigen Bedingungen jeweils sieben Tage nachgetempert.

Als Endprodukt erhielt man farblose, durchscheinende Kristalle, die meist nur zwei parallele, unregelmäßig begrenzte Flächen aufwiesen. Die Guinieraufnahme des Endproduktes zeigte neben den Reflexen der neuen Substanz jeweils nur noch den stärksten Beugungsreflex der Ausgangsprodukte Lithiumoxid und Kaliumoxid. Durch erneutes Nachtempern konnte keine weitere Umsetzung erwirkt werden, so daß das durch viermaliges Tempern erhaltene Produkt zur Suche von Einkristallen verwendet wurde.

Die Röntgenaufnahme des Produktes ließ sich, nachdem die Gitterkonstanten anhand von Einkristallaufnahmen ermittelt worden waren, orthorhombisch indizieren und lieferte die Gitterkonstanten $a = 866.8 \pm 1.0$ pm, $b = 641.0 \pm 1.2$ pm und $c = 643.7 \pm 1.1$ pm (Tabelle 7).

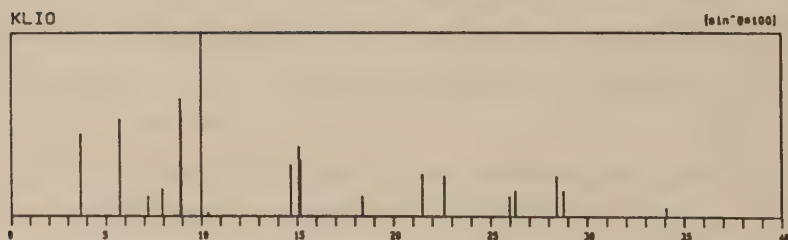


Abb. 17 Intensitätsdiagramm von KLiO

Tabelle 7

Orthorhombische Indizierung einer Guinieraufnahme von KLiO

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstanten: $a = 866.8 \pm 1.0$ pm

$b = 641.0 \pm 1.2$ pm

$c = 643.7 \pm 1.1$ pm

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	I_c	d_o
1	1	1	3661	3665	45	23	4.03
0	0	2	5715	5727	53	27	3.22
2	0	1	7192	7208	11	3	2.87
1	1	2	7945	7961	15	6	2.73
0	2	2	8894	8886	64	32	2.58
2	2	0	8934	8935	58	32	2.58
1	3	1	9975	9983	100	100	2.44
2	2	1	10361	10366	2	3	2.39
2	2	2	14666	14662	28	10	2.01
1	1	3	15095	15120	38	18	1.98
3	1	1	15167	15217	31	18	1.98
0	4	2	18388	18362	11	3	1.80
1	3	3	21482	21438	23	10	1.66
1	5	1	22619	22618	22	7	1.62
0	2	4	25977	26068	11	6	1.51
4	2	0	26277	26263	14	6	1.50
0	6	0	28416	28429	22	6	1.45
2	0	4	28767	28685	14	7	1.44
1	5	3	34080	34073	5	8	1.32

Die berechneten Intensitäten erhielt man unter Verwendung der später verfeinerten Lageparameter der Einkristalluntersuchung mit dem Programm POWD (40). Die Werte für die berechneten Intensitäten sind durchweg zu klein. Auf eine Berücksichtigung der Absorption und Verfeinerung des isotropen Temperaturfaktors wurde jedoch verzichtet, da die Daten für keine weiteren Berechnungen dienen, sondern nur der Vollständigkeit halber angeführt sind und mehr qualitativen Charakter haben.

2.2 Bestimmung der Metrik und Raumgruppe mit Hilfe von

Einkristallaufnahmen

Röntgenographische Untersuchungen an Kristallen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen gestalten sich sehr arbeits- und zeitaufwendig. Die Kristalle müssen unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines Mikroskopes selektiert und anschließend in dünne Glaskapillaren ($\varnothing$ 0.2-0.1 mm) überführt werden.

Hierzu wurde die in Kapitel II beschriebene Apparatur verwendet. Zur Kristallsuche brachte man ein in der Trockenbox mit Substanz beschicktes und abgeschmolzenes Markröhrchen ($\varnothing$ 1 mm) in die Suchapparatur ein, die dann verschlossen und zur Trocknung über Nacht evakuiert wurde. Morgens flutete man die Apparatur mit Argon und zerbrach das Markröhrchen mit einer seitlich an der Apparatur angebrachten, gasdicht nach außen durchgeführten Präpariernadel. Geeignete Kristalle wurden mit Hilfe einer Stereolupe ausgelesen und nacheinander durch die Öffnung am Boden des Zylinders in die drehbare Glasspinne geschoben. Von dort aus gelangten sie in die Markröhrchen, die unter Argon abgeschmolzen und sorgfältig mit Picein verschlossen wurden.

Bevor die Intensitätsmessungen mit einem Vierkreisdiffraktometer erfolgten, wurden die Kristalle mit Hilfe von Schwenk-, Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen auf ihre Eignung überprüft. Für alle

Einkristalluntersuchungen wurde Mo K_{α} -Strahlung verwendet ($\lambda = 71.069$ pm).

Der hier näher beschriebene Kristall wurde auf der Weissenbergkamera entlang der kristallographischen b-Achse justiert. Aus der Drehkristallaufnahme (Abb. 18) ergab sich die Länge der b-Achse zu $b = 638.2 \pm 1.9$ pm.

Aus der Weissenbergaufnahme der 0. Schicht (Abb. 19) ergaben sich die Längen der beiden fehlenden Achsen zu $a = 861.3 \pm 1.3$ pm und $c = 642.8 \pm 1.1$ pm. Die Achsen schlossen einen Winkel von 90° ein.

Aus Präzessionsaufnahmen der a^* / b^* -Ebene (Abb. 20) ergaben sich die Gitterkonstanten $a = 860.2 \pm 1.1$ pm und $b = 638.9 \pm 1.4$ pm. Aus Präzessionsaufnahmen der b^* / c^* -Ebene (Abb. 21) erhielt man die Gitterkonstanten $b = 638.6 \pm 1.2$ pm und $c = 642.5 \pm 1.0$ pm. Alle Achsen schlossen einen Winkel von 90° ein. Somit besitzt der Kristall orthorhombische Symmetrie.

Das Molvolumen pro Formeleinheit berechnet sich zu $26.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Nach BILTZ (59) wäre für KLiO ein Molvolumen von $28.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ zu erwarten. BILTZ stellte ein System von Volumeninkrementen auf, deren Summation die Raumerfüllung der Stoffe angenähert wiedergibt. Er versteht unter dem Begriff Inkrement den Kugelinhalt plus eines zweckmäßig zugeordneten Anteils an Zwischenräumen.

Die Dichte wurde pyknometrisch zu $d_{\text{exp}} = 2.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ermittelt, die röntgenographische Dichte berechnete sich zu $2.327 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zur Berechnung des Molvolumens und der

röntgenographischen Dichte wurden die mit dem Vierkreisdiffraktometer erhaltenen Gitterkonstanten verwendet.

Die Zahl der Formeleinheiten ergibt sich zu $Z = 8 \text{ KLiO}$ pro Elementarzelle.

Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Molvolumina zeigt, daß sich KLiO unter einer Volumenkontraktion von -3% aus den Oxiden bildet.

Mit den ermittelten Gitterkonstanten konnten die Reflexe des aus den Temperversuchen bei 773 K erhaltenen Produktes lückenlos indiziert werden (siehe Tabelle 7 Abschnitt 2.1).

Aus den Weissenbergaufnahmen der 1. und 2. Schicht und den Präzessionsaufnahmen wurden die Auslöschungsbedingungen ermittelt.

Man fand:

$$h \ k \ 1: \quad h + k = 2 \ n$$

$$h \ 0 \ 1: \quad h = 2 \ n; \ 1 = 2 \ n$$

$$0 \ k \ 1: \quad k = 2 \ n$$

$$h \ k \ 0: \quad h = 2 \ n; \ k = 2 \ n$$

$$h \ 0 \ 0: \quad h = 2 \ n$$

$$0 \ k \ 0: \quad k = 2 \ n$$

$$0 \ 0 \ 1: \quad 1 = 2 \ n$$

Nach Überprüfung der Auslöschungsbedingungen aller orthorhombischen Raumgruppen (60) kam als einzige Möglichkeit $Cmca$ (No. 64) in Betracht.

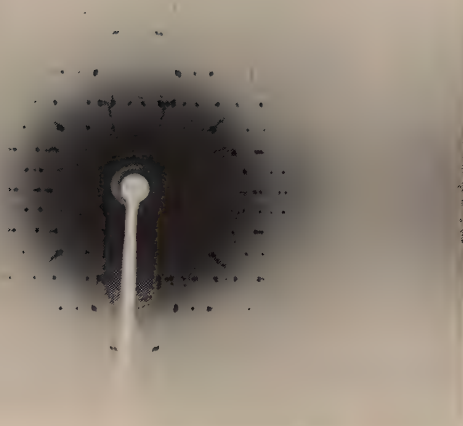


Abb. 18 Drehkristallaufnahme von KLiO um b justiert
(12 h Mo-K α)



Abb. 19 Weissenbergaufnahme der h0l-Ebene von KLiO
(7 d Mo-K α)

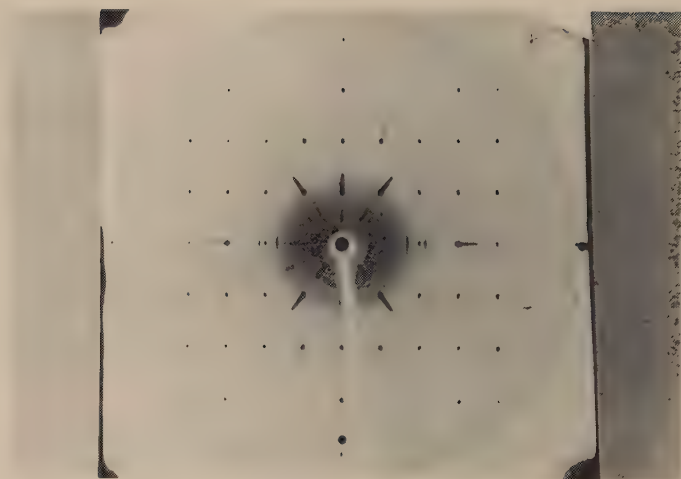


Abb. 20 Präzessionsaufnahme der hko-Ebene von KLiO
(4 d Mo- K_{α})

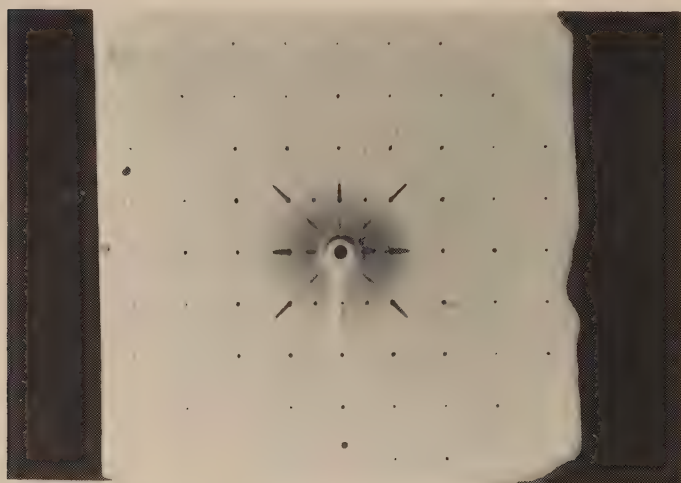


Abb. 21 Präzessionsaufnahme der okl-Ebene von KLiO
(4 d Mo- K_{α})

2.3 Messen und Sammeln der Reflexintensitäten

Für die Bestimmung der Reflexintensitäten fand ein nahezu runder Kristall mit einem Durchmesser von 0.1 mm Verwendung, der unter Argon in eine Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen war. Die Messungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Syntex (Typ R3) im Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Unter Verwendung von $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung erfaßte man in einem Winkelbereich von $2\theta = 0^\circ$ bis $2\theta = 70^\circ$ im ω -2 θ -Scan die Intensitäten von 1307 Reflexen. Die Intensitäten wurden bezüglich des Untergrunds, sowie für den Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Die Untergrundkorrektur ist notwendig, da bei jeder Intensitätsmessung eines Reflexes die Untergrundstreuung mitgemessen wird. Diese muß daher gesondert bestimmt und von dem bei der Messung der Reflexintensität erhaltenen Wert abgezogen werden.

Der Lorentzfaktor berücksichtigt die Abhängigkeit der Intensität eines Reflexes von der Geometrie der Messanordnung.

Der Polarisationsfaktor berücksichtigt die Tatsache, daß Röntgenstrahlung bei der Beugung polarisiert wird. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Durch die Messungen am Vierkreisdiffraktometer konnte die orthorhombische Kristallgeometrie bestätigt werden. Als Gitterkonstanten erhielt man : $a = 861.8(4)$, $b = 640.3(2)$ und $c = 641.7(2)$ pm.

Die aus den Einkristallaufnahmen gefundenen Auslöschungsbedingungen wurden durch den Datensatz vom Vierkreisdiffraktometer bestätigt. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die Bedingungen der Datensammlung.

Tabelle 8

Parameter der Intensitätsdatensammlung für KLiO	
a)	Reflexzahl zur Berechnung der Elementarzelle: 25
b)	Gitterkonstanten: a = 861.8(4); b = 640.3(2); c = 641.7(2)
c)	Kristallgröße : 0.1 * 0.15 * 0.1 mm ³
d)	F(000) : 239.95
e)	Diffraktometertyp : Syntex R3
f)	Monochromator : Graphit
g)	Strahlung : Molybdän - K α
h)	Scan-Modus : omega-2 theta
i)	Anzahl gemessener Reflexe : 1307 h von 0 bis 11 k von 0 bis 14 l von 0 bis 11
j)	Winkelbereich : 0 bis 70 Grad in 2 Theta
k)	Raumgruppe : Cmca
l)	Unabhängige Reflexe : 414 in der Raumgruppe Cmca
m)	Gewertete Reflexe : 364; F > 3.3 σ (F)
n)	Absorptionskorrektur : keine
o)	Atomformfaktoren : aus International Tables
p)	Anzahl Parameter : 18 (5 Lageparameter, je 4 Temperaturfaktoren pro Teil- chen, 1 Skalierungsfaktor)
q)	Methode : Direkte Methoden Differenzfouriersynthese Verfeinerung über Least- Squares-Zyklen
r)	R-Wert : R = 0.06 R _w = 0.05
s)	U-Werte : T = exp [-2 π^2 (U ₁₁ h ² a* ² +...+ 2U ₁₂ hka*b*+...)]

2.4 Bestimmung der Kristallstruktur von KLiO

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Die Rechnungen erfolgten auf einem DEC-Rechner (Typ PDP 8) unter Verwendung des Programmes SHELXTL (61) und des universitätseigenen Großrechners (Typ Cyber 185) unter Verwendung des Programmes SHELX76 (41).

Mit einem Mittelwert für $E^2 - 1 = 0.94$ deutet die Datenstatistik darauf hin, daß eine zentrosymmetrische Struktur vorliegt.

Unter E-Werten versteht man die streukurvenunabhängigen auf den Mittelwert normalisierten Strukturaktoren F_0 . Für den idealen Datensatz einer zentrosymmetrischen Struktur erhält man einen Mittelwert (innerhalb eines Winkelintervalls) für $E^2 - 1 = 1.0$. Liegt keine Zentrosymmetrie vor, ist dieser Wert deutlich kleiner (etwa 0.7).

In der Raumgruppe $Cmca$ waren 414 Reflexe symmetrieunabhängig, von denen 50 als nicht beobachtet gewertet wurden, $F_0 < 3.5 \sigma(F_0)$.

Die Kalium- und Sauerstofflagen erhielt man mit Hilfe von direkten Methoden. Die Lithiumlagen bekam man anhand von Differenzfouriersynthesen. Die Verfeinerung erfolgte über Least-Squares-Zyklen. Es wurden 18 Parameter verfeinert (fünf Lageparameter, je vier Temperaturfaktoren pro Teilchen und ein Skalierungsfaktor).

Die folgende Tabelle 9 zeigt die Peakhöhen der Fourier-synthese von KLiO in der Raumgruppe Cmca mit 414 symmetrieunabhängigen Reflexen.

Tabelle 9

Nummer	Gewicht	x/a	y/b	z/c
1	652	0.322	0.000	0.500
2	652	0.322	0.500	0.000
3	652	0.322	0.500	1.000
4	652	0.178	0.000	0.000
5	652	0.178	0.000	1.000
6	652	0.178	0.500	0.500
7	192	0.500	0.330	0.333
8	192	0.500	0.170	0.833
9	192	0.000	0.330	0.167
10	192	0.000	0.170	0.667
11	74	0.500	0.377	0.625
12	74	0.000	0.377	0.875
13	74	0.000	0.123	0.375
14	74	0.500	0.123	0.125

Die Peaks 1-6 sind dem Kalium zuzuordnen, die Peaks 7-10 stammen vom Sauerstoff und die Peaks 11-14 rühren vom Lithium her.

Die schematischen Elektronendichteplots von KLiO mit Schnitten parallel zur b/c -Ebene in den Höhen $x = 0$ und $x = 0.5$ sind in den Abb. 22 und 23 dargestellt.

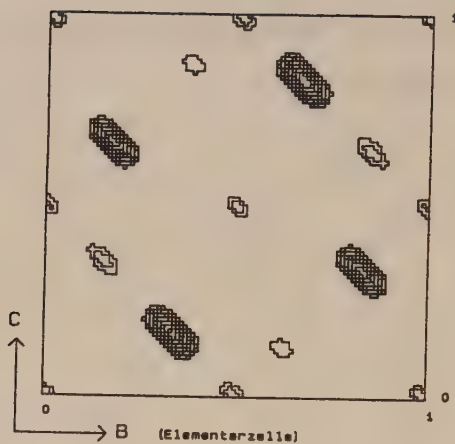


Abb. 22 Elektronendichteplot von KLiO (schematisch)
Zellschnitt bei $x = 0$

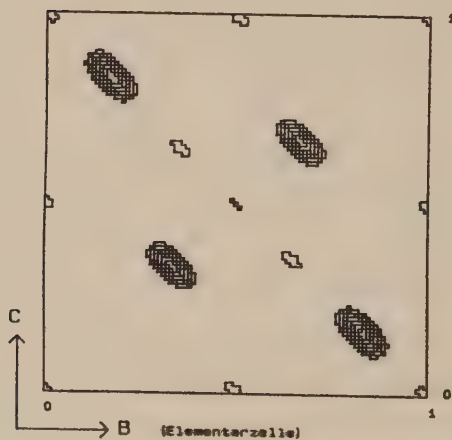


Abb. 23 Elektronendichteplot von KLiO (schematisch)
Zellschnitt bei $x = 0.5$

Mit anisotropen Temperaturfaktoren und 364 symmetrieeunabhängigen Reflexen erhielt man einen R-Wert von 0.06.

Wichtung nach $R_w = \left[\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2 \right]^{1/2}$;
 $w = \sigma(F)^{-2}$ führte zu einem R_w -Wert von 0.05.

In der folgenden Tabelle 10 sind die Atomparameter zusammengefaßt.

Kalium belegt die Punktlage 8d, Lithium und Sauerstoff besetzen die Punktlage 8f. Die mit der alleinigen Belegung der Lage 8d durch Kalium verbundene Auslöschung wird nicht beobachtet, da sie durch die Besetzung der Lage 8f aufgehoben wird.

Die Temperaturkoeffizienten U_{11} für Sauerstoff und Lithium sind auffallend groß (Tabelle 11). Sie entsprechen mittleren Auslenkungen von 21 pm bzw. 15 pm aus der Spiegelebene. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, daß die Lithium- und Sauerstoffteilchen nicht genau in der Spiegelebene, sondern etwas oberhalb und unterhalb liegen.

Eine Verfeinerung in der azentrischen Untergruppe von $Cmca$, $Aba2$ ($C2cb$, No. 41) zur Überprüfung der Zentrosymmetrie führte nicht zu signifikanten Verbesserungen. In $Aba2$ fehlt die Spiegelebene, die zweizählige Drehachse bleibt erhalten. Man fand eine strenge Korrelation aller z-Parameter, d. h. daß die Spiegelebene bestehen bleibt. Außerdem zeigten die Differenzfouriersynthesen stets die zur Symmetrie $Cmca$ gehörenden Maxima.

Um zu überprüfen, ob die Sauerstoff- und Lithiumteilchen

tatsächlich auf der Spiegelebene liegen, wurden in der Raumgruppe $Cmca$ Verfeinerungen mit gesplitteten Sauerstoff- und Lithiumlagen durchgeführt. Die Rechnungen ergaben die in den Tabellen 12 und 13 angegebenen Parameter. Anhand von Fourier-Synthesen ließ sich in der Spiegelebene noch deutlich Elektronendichte nachweisen, was darauf hindeutet, daß die Teilchen in der Spiegelebene liegen und sich durch Schwingungen zeitweise oberhalb und unterhalb befinden.

Die im Splitmodell neu erhaltenen Temperaturfaktoren U'_{11} (Tabelle 13) erlauben keine Aussage, ob es sich um dynamische Vorgänge oder um statische Orientierungsfehlordnungen handelt. Die Wellung des LiO^- -Netzes würde maximale Abstandsänderungen von + 7 pm bedingen.

Tabelle 14 zeigt die Winkel und Abstände, die den in Tabelle 10 angegebenen Parametern der gemittelten Struktur entsprechen.

Die Tabelle der F_o - und F_c -Werte befindet sich im Anhang.

Tabelle 10

Atomparameter für KLiO mit Standardabweichungen

Raumgruppe Cmca; 8 K in 8d; 8 O in 8f; 8 Li in 8f

Atom	x/a	y/b	z/c
K	-0.1777	0.0000	0.0000
	0.0001	0.0000	0.0000
O	0.0000	0.1692	0.6668
	0.0000	0.0003	0.0003
Li	0.0000	0.1260	0.3746
	0.0000	0.0006	0.0007

Tabelle 11

Temperaturfaktoren für KLiO mit Standardabweichungen

Raumgruppe Cmca

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	U _{eq}
K	0.0237	0.0217	0.0185	0.0000	0.0000	-0.0012	0.0213
	0.0003	0.0002	0.0003	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002
O	0.0450	0.0121	0.0081	0.0000	0.0000	-0.0013	0.0217
	0.0012	0.0006	0.0006	0.0000	0.0000	0.0005	0.0005
Li	0.0237	0.0143	0.0107	0.0000	0.0000	-0.0008	0.0162
	0.0023	0.0015	0.0016	0.0000	0.0000	0.0013	0.0011

Tabelle 12

Atomparameter für KLiO mit Standardabweichungen

Raumgruppe Cmca

Die Sauerstoff- und Lithiumlagen sind gesplittet

Atom	x/a	y/b	z/c
K	-0.1776	0.0000	0.0000
	0.0001	0.0000	0.0000
O	0.0172	0.1692	0.6670
	0.0030	0.0004	0.0005
Li	0.0155	0.1255	0.3750
	0.0012	0.0011	0.0012

Tabelle 13

Temperaturfaktoren für KLiO mit Standardabweichungen

Raumgruppe Cmca

Die Sauerstoff- und Lithiumlagen sind gesplittet

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
K	0.0232	0.0210	0.0179	0.0000	0.0000	-0.0012
	0.0005	0.0004	0.0004	0.0000	0.0000	0.0002
O	0.0175	0.0121	0.0080	-0.0004	0.0005	-0.0013
	0.0099	0.0008	0.0009	0.0015	0.0017	0.0007
Li	0.0073	0.0137	0.0105	-0.0007	0.0006	-0.0004
	0.0075	0.0024	0.0026	0.0021	0.0024	0.0021

Tabelle 14

Wichtige Abstände und Winkel von KLiO

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
K-O	282.4(2) *	Li-O-Li	143.9(2)
K-O	284.4(2) *	Li-O-Li	142.5(2)
K-O	316.8(2) *	Li-O-Li	95.4(2)
K-O	409.5(2) *	Li-O-Li	94.3(1)
K-Li	295.4(3) *	Li-O-Li	80.69(9)
K-Li	296.2(4) *	O-Li-O	127.1(2)
K-Li	300.2(2) *	O-Li-O	126.5(2)
K-K	306.3(2)	O-Li-O	106.4(2)
K-K	343.5(1) *	O-K-O	114.33(6)
K-K	344.2(1) *	O-K-O	73.07(3)
O-Li	187.0(5)	O-K-O	72.98(3)
O-Li	189.5(5)		
O-Li	190.9(4)		
O-O	304.6(4)		
O-O	337.1(2) *		
O-O	337.5(2) *		
Li-Li	227.9(8)		
Li-Li	357.9(4) *		
Li-Li	358.0(4) *		

Standardabweichungen in Klammern

* Abstände kommen zweimal vor

2.5 Beschreibung der Kristallstruktur von KLiO

Im Vergleich zu dem erst kürzlich dargestellten KNaO (34), zeigt KLiO (62, 63) eine völlig neue Struktur. Auffälliges Merkmal der Kristallstruktur (Abb. 24) ist die planare, rautenförmige Anordnung gemäß zweier kantenverknüpfter Sauerstoffdreiecke. In den Dreiecksmitten befinden sich die Lithiumatome. Bei Kenntnis der Kristallstruktur von KNaO und der Koordinationsmöglichkeiten des Lithiums (64) wäre auch hier beim KLiO eine tetraedrische Koordination gegenüber O^{2-} zu erwarten gewesen. Beim KLiO jedoch hat jedes Lithiumatom gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl drei.

Senkrecht gegeneinander ausgerichtete $[Li_2O_2]$ -Baugruppen führen zu $\infty [LiO^-]$ -Netzen mit fast quadratischen Sauerstoffringen, die oberhalb und unterhalb ihrer Ebene zentrisch von je einem Kaliumatom koordiniert werden. Kalium wird annähernd quadratisch pyramidal von vier Sauerstoffteilchen koordiniert und liegt an der Spitze der Pyramide. Jedem Sauerstoffatom ist die Koordinationszahl sieben zuzurechnen, die aus drei nächsten Lithium- und vier nächsten Kaliumnachbarn resultiert (Abb. 25).

Sowohl bei KNaO als auch bei KLiO liegen durch Kaliumionendoppelschichten voneinander getrennte $\infty [MeO^-]$ -Polyanionenschichten (Me = Li bzw. Na) vor, deren Aufbau jedoch grundverschieden ist.

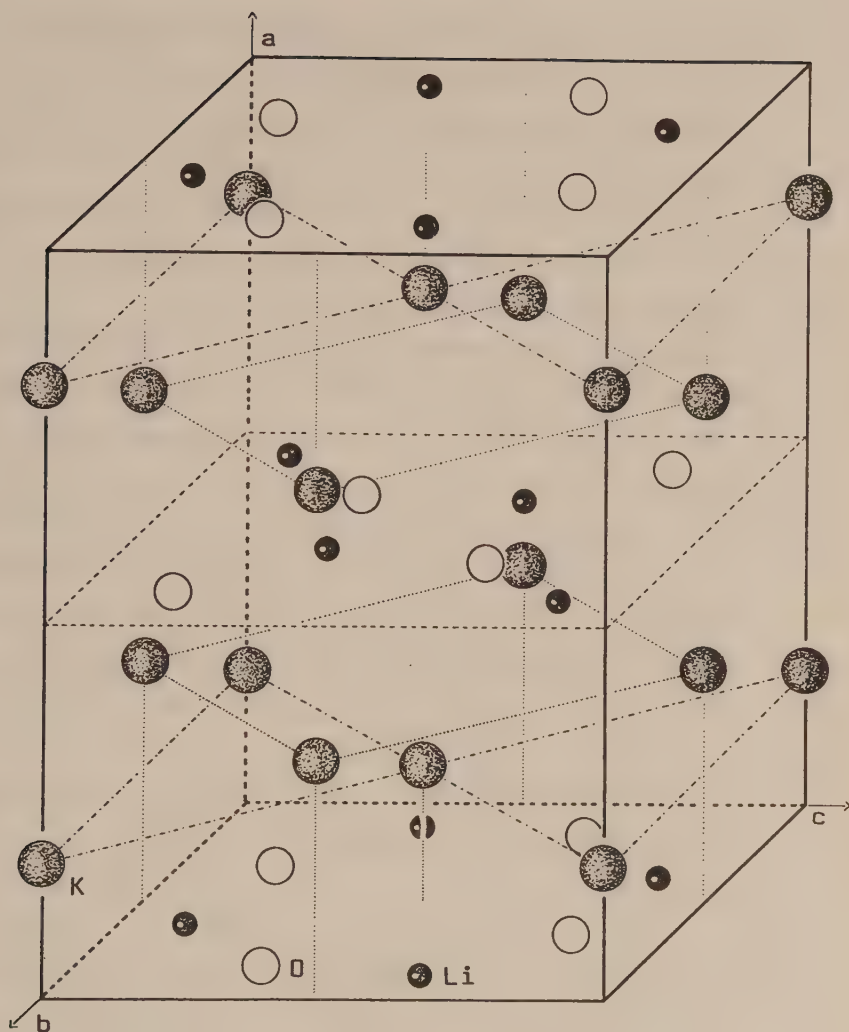


Abb. 24 Elementarzelle von orthorhombischem KLiO

Während im KNaO (Anti-PbFCl-Gittertyp) die $\infty [\text{NaO}^-]$ -Schichtenpakete strukturell dem Tetraederverband des isoelektronischen kubischen Bornitrids bzw. der Zinkblende-Struktur entsprechen, stellen die $\infty [\text{LiO}^-]$ -Netze der KLiO -Struktur eine neue Substitutionsvariante des isoelektronischen $\infty [\text{BN}]$ -Netzverbandes der hexagonalen Modifikation des Bornitrids dar.

In ihm sind alle Stickstoffatome durch Sauerstoffatome und alternierend jedes zweite Boratom durch ein Lithiumatom ersetzt. Die zweite Hälfte der Borpositionen ist unbesetzt; stattdessen sind die bereits mit je einem Lithiumatom belegten nunmehr vorliegenden Sauerstoff-Vierecke mit einem zweiten Lithiumatom in symmetrischer Anordnung zum ersten zusätzlich besetzt. Die resultierenden $[\text{Li}_2\text{O}_4]$ -Rauten sind innerhalb der Netzebene so gegeneinander gedreht, daß von Lithium unbesetzte Sauerstoffquadrate resultieren (Abb. 26).

Die Bildung von Rauten aus $[\text{Li}_2\text{O}_4]$ -Einheiten wird möglicherweise durch eine sp^2 -Hybridisierung des Lithiums erreicht, welche bezüglich des $[\text{LiO}^-]$ -Anionennetzes strukturbestimmend ist und eine quadratische Anordnung dieser Einheiten nicht zuläßt. Der schließlich vorliegende spitze Winkel von ungefähr 60° in den Sauerstoffatomrauten wird dagegen möglich, weil das Sauerstoffatom nicht nur von drei Lithiumatomen, sondern zusätzlich von je zwei Kaliumteilchen oberhalb bzw. unterhalb des $[\text{LiO}^-]$ -Netzes koordiniert wird. Diese vorhandene Koordination

des Sauerstoffatoms gegenüber Lithium und Kalium mag die Abweichung des Winkels von 90° erklären.

Die orthorhombische Symmetrie der Elementarzelle von KLiO entsteht durch die versetzte Stapelung der $[\text{LiO}^-]$ -Netze. Nach PEARSON (65) kann man die Bildung des $[\text{LiO}^-]$ -Netzes aus dem $[\text{BN}]$ -Netz der hexagonalen Bornitridstruktur durch eine Disproportionierung der 6^3 -Netze im Bornitrid in 48^2 -Netze bezogen auf das Lithium herleiten. Oberhalb und unterhalb der 8-er Ringe (Abb. 27) befinden sich dann die Kaliumpositionen.

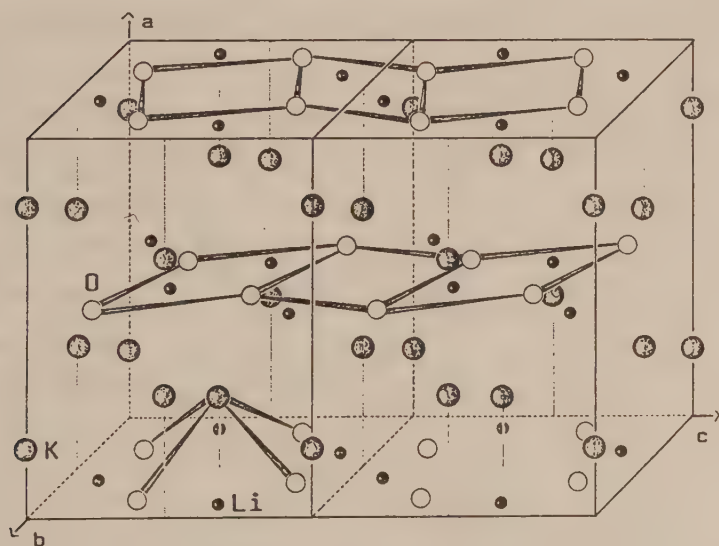


Abb. 25 Struktur von KLiO mit Hervorhebung der Lithium-Sauerstoff-Ebenen und der Kaliumkoordination

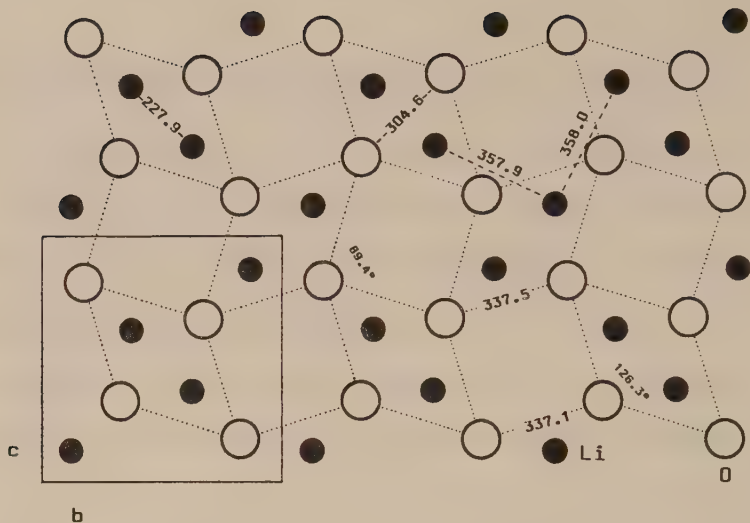


Abb. 26 Lithium-Sauerstoff-Teilstruktur von KLiO mit Betonung der $[\text{Li}_2\text{O}_2^{2-}]$ -Rauten (Abstände in pm)

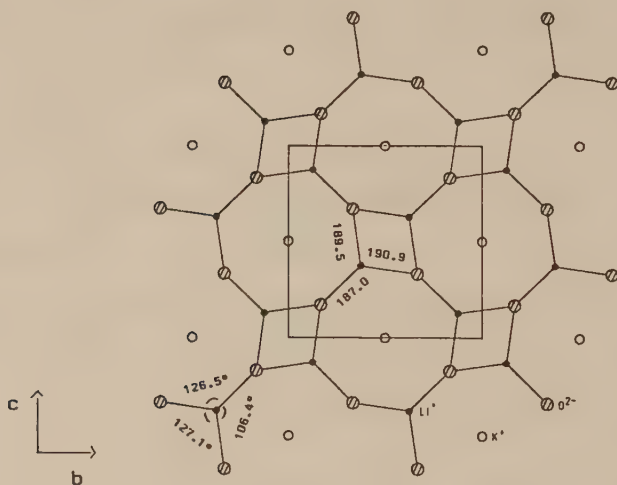


Abb. 27 Teilstruktur von KLiO mit Betonung der 48^2 -Netze bezogen auf das Lithium (Abstände in pm)

Tabelle 15

<u>Datenübersicht</u>			
	Li ₂ O	K ₂ O	KLiO
Kristallsystem:	kubisch	kubisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	Fm3m	Fm3m	Cmca
Gitterkonstanten (pm):	a = 461	a = 644	a = 866,8
Pulver			b = 641,0
			c = 643,7
Kristall			a = 861,8(4)
Vierkreisdiffraktometer			b = 640,3(2)
			c = 641,7(2)
Formeleinheiten:	4	4	8
Zellvolumen (Å ³):	97,97	267,09	354,10
Molvolumen (cm ³ /mol):	14,75	40,21	26,66
Molvolumen nach Biltz:	14	43	28,5
Summe der Molvolumina/2:	27,48		-2,98%
Röntgendichte g/cm ³ :	2,026	2,342	2,327
Pyknometerdichte:			2,30
Molmassen (g/mol):	29,881	94,196	62,039
Schmelzpunkt (K):			793
Farbe:	farblos	hellrosa	farblos

Für die Bestimmung des Zellvolumens, Molvolumens und der Röntgendichte von KLiO wurden die mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers bestimmten Gitterkonstanten verwendet.

V. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM NATRIUMOXID / RUBIDIUMOXID

1. Bisherige Untersuchungen und Strukturbestimmung von

RbNaO

Die Verbindung RbNaO konnte bereits 1981 im eigenen Arbeitskreis (33) dargestellt und charakterisiert werden. Sie wurde durch einstündiges Tempern eines stöchiometrischen Gemenges von Natriumoxid und Rubidiumoxid bei 720 K erhalten.

Farblose Kristalle gewann man damals durch 60 tägliches Tempern bei 740 K, führte jedoch keine weiteren Untersuchungen durch.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun die Verbindung RbNaO neu präpariert und ihre Kristallstruktur an Einkristallen untersucht und diskutiert werden. Von Interesse ist ferner ein struktureller Vergleich mit den bereits bekannten Interalkalimetalloxidverbindungen KNaO, KLiO und RbLiO.

1.1 Präparation von RbNaO-Einkristallen

Zur Präparation von RbNaO-Einkristallen wurden äquimolare Mengen von Rubidiumoxid und Natriumoxid in der Glove-Box in einer Achatreibschale innig verrieben. Die Mischungen wurden in Korund- und Silbertiegel gefüllt und in Duranampullen unter Argon sieben Tage bei 733 K getempert. Bei der Präparation war ein schnelles Aufheizen des Reaktionsgemenges im senkrecht stehenden Tiegel wichtig,

wodurch die Probe zu einem Stab sinterte und Reaktionen mit der Tiegelwand weitgehend ausgeschlossen wurden.

Als Endprodukte erhielt man farblose, polykristalline Substanzen, die sich unter der Stereolupe als ungeeignet zur Suche von Einkristallen erwiesen. Daher mörserte man die Proben erneut und temperte vierzehn Tage bei 743 K. Unter diesen Bedingungen erhielt man äußerst hygroskopische, durchscheinende Einkristalle. Von den Endprodukten angefertigte Guinieraufnahmen zeigten die Reflexe von RbNaO und ließen sich lückenlos tetragonal indizieren. Die Gitterkonstanten betragen $a = 409.4 \pm 0.9$ pm und $c = 653.1 \pm 1.0$ pm (Tabelle 16) und liegen in guter Übereinstimmung mit der schon früher (33) bestimmten Metrik.

Zur Intensitätsdatensammlung wurden mit Hilfe der Einkristallsuchapparatur, wie in Kapitel IV beim KLiO beschrieben, geeignete Kristalle ausgesucht und in Kapillaren aus Lindemannglas ($\varnothing$ 0.3 mm) unter Argon eingeschmolzen.

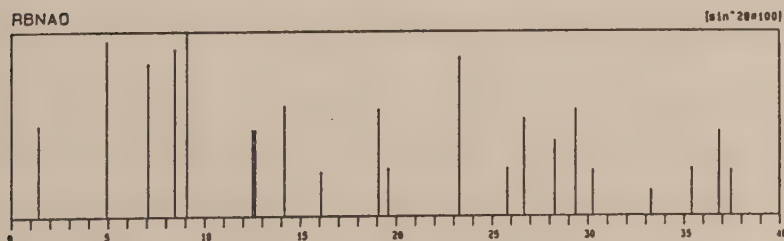


Abb. 28 Intensitätsdiagramm von RbNaO

Tabelle 16

Tetragonale Indizierung einer Guinieraufnahme von RbNaO

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstanten: $a = 409.4 \pm 0.9$ pm

$c = 653.1 \pm 1.0$ pm

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	I_c	d_o
0	0	1	1386	1390	50	15	6.54
1	0	1	4925	4930	95	63	3.47
1	1	0	7067	7079	83	50	2.89
1	1	1	8448	8469	91	65	2.65
1	0	2	9077	9102	100	100	2.56
0	0	3	12484	12516	47	13	2.18
1	1	2	12626	12642	47	20	2.17
2	0	0	14160	14158	60	45	2.05
1	0	3	16075	16056	24	10	1.92
2	1	1	19081	19088	58	20	1.76
1	1	3	19579	19595	26	5	1.74
2	1	2	23283	23260	86	42	1.59
1	0	4	25797	25791	26	5	1.52
2	0	3	26664	26675	53	15	1.49
2	2	0	28264	28316	41	13	1.45
1	1	4	29339	29331	58	16	1.42
2	1	3	30234	30214	25	6	1.40
3	0	1	33265	33247	14	4	1.34
3	1	0	35385	35395	26	7	1.29
3	1	1	36806	36786	46	12	1.27
3	0	2	37438	37419	25	9	1.26

Die berechneten Intensitäten erhielt man unter Verwendung der verfeinerten Lageparameter der Einkristalluntersuchung mit dem Programm POWD (40). Die Werte für die berechneten Intensitäten sind durchweg zu klein. Auf eine Berücksichtigung der Absorption und Verfeinerung des isotropen Temperaturfaktors wurde jedoch verzichtet, da die Daten für keine weiteren Berechnungen verwendet werden sollen, sondern nur der Vollständigkeit halber angeführt sind und mehr qualitativen Charakter haben.

1.2 Überprüfung der Metrik und Raumgruppe anhand von

Einkristallaufnahmen

Vor der Durchführung der Intensitätsmessungen mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden die Kristalle mit Hilfe von Schwenk-, Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen auf ihre Eignung überprüft. Für alle Einkristalluntersuchungen wurde $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung verwendet ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$).

Der hier näher beschriebene Kristall wurde entlang der kristallographischen a-Achse justiert. Die Länge der Achse ergab sich aus der Drehkristallaufnahme (Abb. 29) zu $a = 408 \pm 1 \text{ pm}$.

Die Weissenbergaufnahme der 0. Schicht (Abb. 30) bestätigte die tetragonale Symmetrie. Die Länge der c-Achse beträgt $650.2 \pm 1.0 \text{ pm}$, die der b-Achse $407.3 \pm 1.2 \text{ pm}$. Die Achsen schließen einen Winkel von 90° ein.

Aus den oben ermittelten Gitterkonstanten berechnet sich ein Zellvolumen von $106.62 \text{ \AA}^3$.

Als Molvolumen pro Elementarzelle erhält man bei $Z = 2$ Formeleinheiten $V_{\text{mol}} = 32.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nach BILTZ (59) wäre für RbNaO ein Molvolumen von $37.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ zu erwarten.

Die Dichte wurde pyknometrisch zu $d_{\text{exp}} = 3.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmt, die röntgenographische Dichte beträgt $d_{\text{rö}} = 3.846 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zur Berechnung des Molvolumens und der röntgenographischen Dichte dienten die mit dem Vierkreisdiffraktometer ermittelten Gitterkonstanten.

Ein Vergleich des aus den Oxiden berechneten mittleren Molvolumens mit dem beim RbNaO beobachteten Molvolumen zeigt, daß sich die Verbindung unter einer Volumenkontraktion von -10.6% aus den binären Oxiden bildet.

Die aus den Einkristallaufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten stimmen gut mit den aus Guinierdiagrammen erhaltenen Werten (Tabelle 16) überein.

Aus den Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurde als einzige Auslöschungsbedingung $hk0: h + k = 2n$ gefunden. Diese Bedingung weist auf die Raumgruppe $P4 / nmm$ (No. 129) hin.

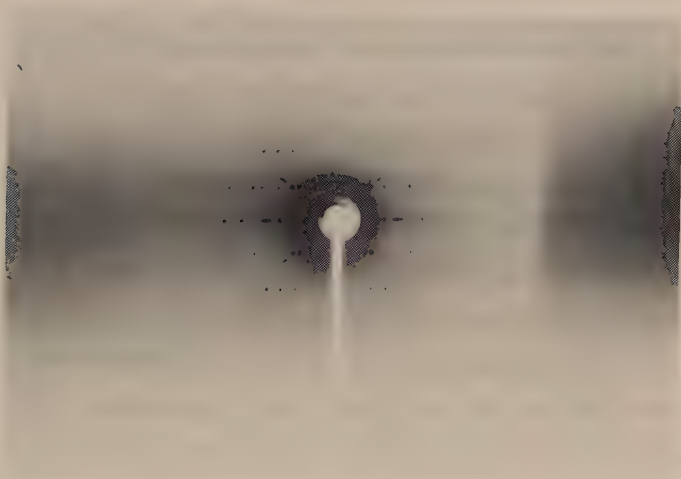


Abb. 29 Drehkristallaufnahme von RbNaO um a justiert
(12 h Mo-K_{α})



Abb. 30 Weissenbergaufnahme der $Ok1$ -Ebene von RbNaO
(7 d Mo-K_{α})

1.3 Messen und Sammeln der Reflexintensitäten

Für die Messung der Reflexintensitäten wurde ein stäbchenförmiger, relativ großer Kristall vom Format $0.15 * 0.15 * 0.3 \text{ mm}^3$ verwendet, der unter Argon in eine Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen war.

Die Messungen erfolgten auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius (CAD 4) im Institut für Anorganische Chemie I der Universität Dortmund. Unter Verwendung von Silber- K_{α} -Strahlung wurden in einem Winkelbereich von $\theta = 1^{\circ}$ bis $\theta = 20^{\circ}$ im ω - 2θ -Scan die Intensitäten von 1031 Reflexen erfaßt. Die Intensitäten wurden bezüglich des Untergrundes sowie für den Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die tetragonale Kristallgeometrie wurde durch die Messungen am Vierkreisdiffraktometer bestätigt. Die Gitterkonstanten betrugen $a = 406.8(1)$ und $c = 649.4(1) \text{ pm}$.

Die aus den Einkristallaufnahmen gefundene Auslöschungsbedingung $hk0: h+k = 2n$ konnte durch den Datensatz vom Vierkreisdiffraktometer bestätigt werden. Weitere Auslöschungsbedingungen wurden nicht gefunden. Tabelle 17 gibt eine Übersicht über die Bedingungen der Datensammlung.

Tabelle 17

Parameter der Intensitätsdatensammlung für RbNaO	
a)	Reflexzahl zur Berechnung der Elementarzelle: 25
b)	Gitterkonstanten: $a = 406.8(1)$; $c = 649.4(1)$ pm
c)	Kristallgröße : $0.15 * 0.15 * 0.3 \text{ mm}^3$
d)	$F(000)$: 108.0
e)	Diffraktometertyp : Enraf-Nonius CAD-4
f)	Monochromator : Graphit
g)	Strahlung : Silber - K_{α}
h)	Scan-Modus : omega-2 theta
i)	Anzahl gemessener Reflexe : 1031 h von 0 bis 9 k von 0 bis 9 l von -13 bis 13
j)	Winkelbereich : 1 bis 20 Grad in Theta
k)	Raumgruppe : $P4 / nmm$
l)	Unabhängige Reflexe : 375 in der Raumgruppe $P4/nmm$
m)	Gewertete Reflexe : 250; $F > 5\sigma(F)$ (siehe Text)
n)	Datensatzqualität : $R = 0.0825$
o)	Absorptionskorrektur : keine
p)	Atomformfaktoren : aus International Tables
q)	Anzahl Parameter : 9 (je 2 Lageparameter für Rb und O, je 2 Temperaturfaktoren pro Teilchen, 1 Skalierungsfaktor)
r)	Methode : Schweratommethode Differenzfouriersynthese Verfeinerung über Least-Squares-Zyklen
s)	R-Wert : $R = 0.086$
t)	U-Werte : $T = \exp \left[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^{*} + \dots) \right]$

1.4 Bestimmung der Kristallstruktur von RbNaO

Nachdem die Einkristalluntersuchungen und die Messungen am Vierkreisdiffraktometer als einzige Auslöschungsbedingung $hk0: h+k = 2n$ lieferten, kamen nach Überprüfung der Auslöschungsbedingungen aller tetragonalen Raumgruppen lediglich die azentrische Raumgruppe $P4/n$ (No. 85) und die zentrosymmetrische Raumgruppe $P4/nmm$ (No. 129) in Betracht.

Die Datenstatistik deutet mit einem Mittelwert für $E^{2-1} = 0.91$ darauf hin, daß eine zentrosymmetrische Struktur vorliegt. Für eine azentrische Struktur wäre der Wert, wie schon beim $KLiO$ beschrieben, deutlich kleiner (etwa 0.7). Der mit dem vorliegenden Datensatz bestmöglich erreichbare R-Wert beträgt 0.083.

Die an der Reflexstatistik schon erkennbare Zentrosymmetrie weist auf die Raumgruppe $P4/nmm$ hin. Diese wird meist azentrisch aufgestellt durch Verschieben des Ursprungs von $(2/m)$ nach $4m2$. Die Raumgruppe $P4/nmm$ steht auch in Einklang mit der Isotypie zum $KNaO$ (34), das ebenfalls tetragonal in $P4/nmm$ kristallisiert.

Ausgehend vom Strukturmodell wurde eine theoretische Pattersonsynthese berechnet. Die Abstandsvektoren dieser Synthese weichen in ihrer Gewichtung kaum von den Vektoren der mit 375 Reflexen in der Raumgruppe $P4/nmm$ durchgeführten Pattersonsynthese (Tabelle 18) ab. Auch Länge und Richtung der Vektoren sind nahezu identisch. Somit sind die Symmetrien der Raumgruppe $P4/nmm$ nicht unvereinbar mit dem Datensatz.

Tabelle 18

Pattersonsynthese von RbNaO mit 1031 Reflexen in der Raumgruppe $P4/nmm$

Nummer	Gewicht	x/a	y/b	z/c
1	999	0.000	0.000	0.000
2	443	0.500	0.500	0.282
3	443	0.500	0.500	0.718
4	220	0.500	0.000	0.643
5	220	0.000	0.500	0.643
6	220	0.000	0.500	0.357
7	220	0.500	0.000	0.357
8	147	0.000	0.000	0.541
9	147	0.000	0.000	0.459
10	71	0.500	0.500	0.000
11	71	0.500	0.500	1.000

Da in der Elementarzelle von RbNaO mit $Z = 2$ Formeleinheiten jeweils zwei Teilchen jeder Sorte untergebracht sind, kommen als Punktlagen 2a: 0 0 0 und 0.5 0.5 0, 2b: 0 0 0,5 und 0.5 0.5 0.5 sowie 2c: 0 0.5 z und 0.5 0 -z in Frage. Diese Punktlagen lassen sich auch mit der Pattersonsynthese vereinbaren, die zeigt, daß in Richtung der tetragonalen a-Achsen nur Abstandsvektoren von 0.5a auftreten. Dies deutet auf die Besetzung spezieller Punktlagen bezüglich der x- und y-Parameter hin. Bezüglich des z-Parameters wird von einigen Teilchen eine allgemeine

Lage eingenommen.

Der Rubidium-Sauerstoff-Vektor beträgt 0.0, 0.0, 0.541, der Rubidium-Natrium-Vektor 0.0, 0.5, 0.357. Das höchste Gewicht kommt dem Rubidium-Rubidium-Vektor mit 0.5, 0.5, 0.282 zu (Ursprungsmaximum ausgenommen).

Die Rubidiumteilchen belegen die Punktlage 2c mit $z = 0.64$, die Sauerstoffteilchen belegen ebenfalls die Punktlage 2c mit $z = 0.19$.

Für Natrium kommen nun die Punktlagen 2a, 2b oder 2c in Frage. Die Lage 2c kommt nicht in Betracht, da dann in c-Richtung drei Teilchen übereinander liegen müßten, was bei einer Gitterkonstanten von $c = 649.4(1)$ pm sehr unwahrscheinlich ist. Somit verbleiben die Lagen 2a und 2b mit den Punktlagen 0 0 0 und 0.5 0.5 0 sowie 0 0 0.5 und 0.5 0.5 0.5.

Bei einer Differenzfouriersynthese, in der die Lage 2c mit Rubidium und Sauerstoff belegt worden war, ergaben sich bei einem R-Wert von 0.26 eindeutige Restelektronendichten an den Stellen 0 0 0 und 0.5 0.5 0. Diese Lagen entsprechen der Punktlage 2a, die mit Natrium belegt wurde. In der Raumgruppe $P4/nmm$ waren von 1031 Reflexen 375 symmetrieunabhängig, von denen 125 als nicht beobachtet gewertet wurden ($F_o < 5 \sigma(F_o)$). Der 5σ -Bereich wurde zur Verbesserung des R-Wertes gewählt, da keine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde.

Die Strukturverfeinerung über Least-Squares-Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R-Wert von 0.086. Es wurden neun Parameter verfeinert (je ein Lage-

parameter für Rubidium und Sauerstoff, je zwei Temperaturfaktoren pro Teilchen und ein Skalierungsfaktor).

Die Rechnungen erfolgten auf dem universitätseigenen Großrechner (Typ Cyber 185) unter Verwendung des Programmes SHELX76 (41).

Die nachfolgende Tabelle 19 zeigt die Peakhöhen der Foudersynthese von RbNaO in der Raumgruppe $P4/nmm$ mit 375 symmetrieunabhängigen Reflexen.

Tabelle 19

Nummer	Gewicht	x/a	y/b	z/c
1	768	0.500	0.000	0.358
2	768	0.000	0.500	0.642
3	226	0.500	0.500	0.000
4	226	0.500	0.500	1.000
5	225	0.000	0.000	0.000
6	225	0.000	0.000	1.000
7	135	0.502	0.001	0.808
8	135	0.002	0.501	0.192

Die Peaks 1 und 2 stammen vom Rubidium, die Peaks 3-6 sind dem Natrium zuzuordnen und die Peaks 7 und 8 rühren vom Sauerstoff her.

Die folgenden Tabellen 20 und 21 geben einen Überblick über die Atomparameter und Temperaturfaktoren für RbNaO . Tabelle 22 zeigt die wichtigsten Abstände und Winkel im RbNaO . Die Tabelle der F_o - und F_c -Werte befindet sich im Anhang.

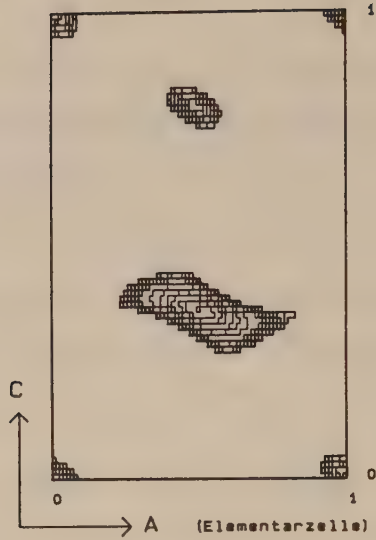


Abb. 31 Elektronendichteplot von RbNaO (schematisch)
Zellschnitt bei $y = 0$

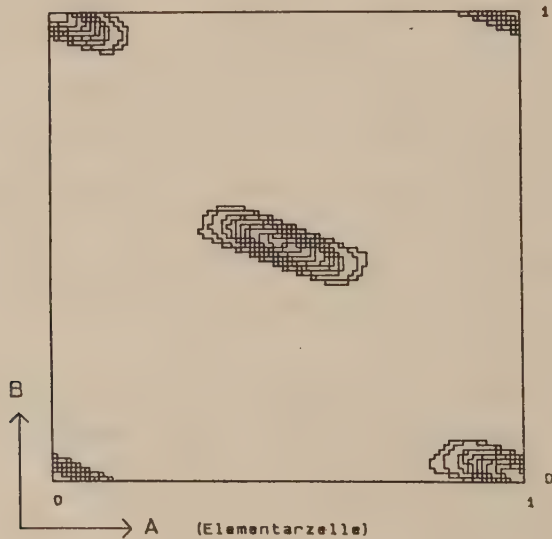


Abb. 32 Elektronendichteplot von RbNaO (schematisch)
Zellschnitt bei $z = 0$

Tabelle 20

Atomparameter für RbNaO mit Standardabweichungen

Raumgruppe P4 / nmm; 2 Na in 2a; 2 Rb in 2c; 2 O in 2c

Atom	x/a	y/b	z/c
Na	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000
Rb	0.0000	0.5000	0.6421
	0.0000	0.0000	0.0002
O	0.0000	0.5000	0.1947
	0.0000	0.0000	0.0012

Tabelle 21

Temperaturfaktoren für RbNaO mit Standardabweichungen

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Na	0.0108	0.0108	0.0186	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0010	0.0010	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000
Rb	0.0194	0.0194	0.0195	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0004	0.0004	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.0102	0.0102	0.0154	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0014	0.0014	0.0022	0.0000	0.0000	0.0000

Tabelle 22

Wichtige Abstände und Winkel von RbNaO

Standardabweichungen in Klammern

Gitterkonstanten: $a = 406.8(1) \text{ pm}$; $c = 649.4(1) \text{ pm}$

Atome	Abstand (pm)	
Rb-O	290.5(1)	1*
Rb-O	306.6(2)	4*
Rb-O	358.9(3)	1*
Na-O	239.5(1)	4*
Na-Rb	308.9(1)	4*
Na-Na	287.7(2)	4*
Rb-Rb	341.8(1)	4*
O-O	383.1(2)	4*

Winkel ω_1 (O-Na-O), Winkel zwischen Zentralatom (Na) und O-Atomen auf 0 0.5 z und 1 0.5 z: $116.3(5)^\circ$

Winkel ω_2 (O-Na-O), Winkel zwischen Zentralatom (Na) und O-Atomen auf 0 0.5 z und 0.5 0 -z: $106.2(5)^\circ$

ω_1 / ω_2 : 1.09

(Bezüglich der Abstände in den binären Oxiden vergleiche Tabelle 6, Kapitel III.4.2)

1.5 Beschreibung der Kristallstruktur von RbNaO

Rubidiumnatriumoxid kristallisiert im Anti-PbFCl-Gittertyp (66), wobei Sauerstoff die Lagen von Pb^{2+} , Rubidium die von Cl^- und Natrium die des F^- besetzt. Die Kristallstruktur ist in Abb. 33 dargestellt.

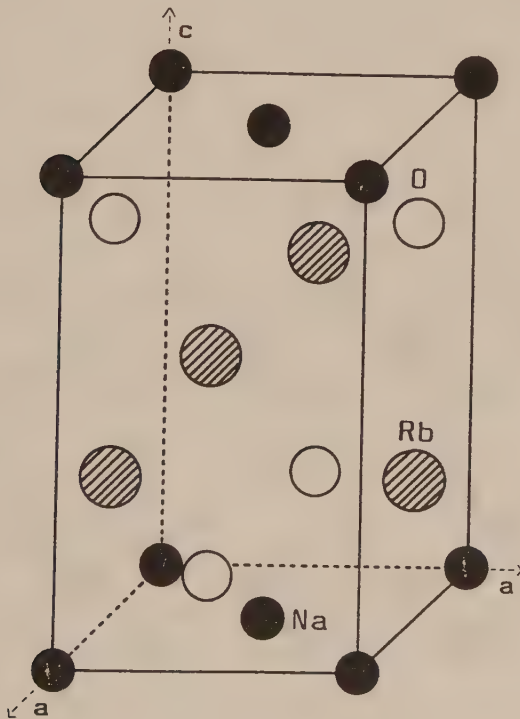


Abb. 33 Elementarzelle von RbNaO

Das Natrium belegt als kleinstes Teilchen die zentrierten a/a -Ebenen und wird in Form eines längs $[001]$ gestauchten Tetraeders vierfach von Sauerstoff koordiniert ($d_{\text{Na-O}} = 239.5(1) \text{ pm}$). Die Tetraeder sind vierfach spitzenverknüpft und bilden senkrecht zur c -Achse Schichten primitiver Stapelabfolge, die über die Rubidiumatome miteinander verbunden sind (Abb. 34). Die Na-O-Abstände ($239.5(1) \text{ pm}$) sind etwas kürzer als im Natriumoxid (240.8 pm).

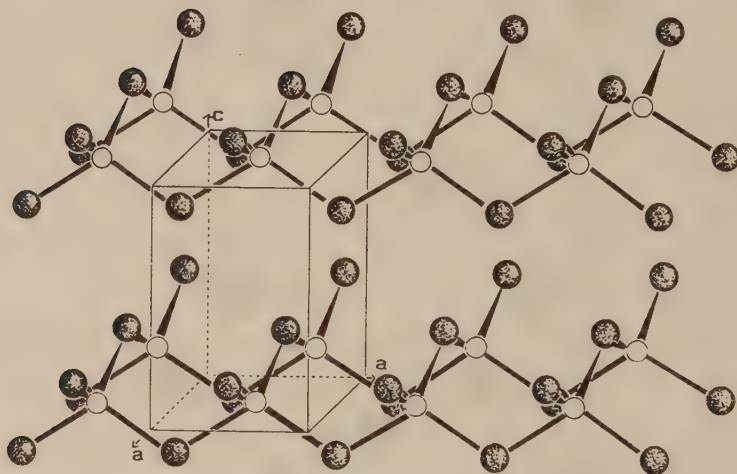


Abb. 34 Verknüpfung der Natrium-Sauerstoff-Tetraeder im RbNaO (offene Kreise Na)

Das Rubidium ist fünffach von Sauerstoff koordiniert, wobei vier Sauerstoffteilchen quadratisch angeordnet sind ($d_{\text{Rb-O}} = 306.6(2) \text{ pm}$) und sich das fünfte Teilchen zentrisch oberhalb des Sauerstoffquadrates befindet ($d_{\text{Rb-O}} = 290.5(1) \text{ pm}$). Dieser fünfte Rb-O-Abstand ist etwas kleiner als im Rb_2O , wofür $\text{Rb-O} = 294.5 \text{ pm}$ beträgt. Auffällig ist die Rubidiumdoppelschicht.

Der Sauerstoff ist im RbNaO in Form eines einfach überdachten quadratischen Antiprismas neunfach von Kationen koordiniert. Vier Natriumteilchen umgeben ihn in Form eines Quadrates ($d_{\text{Na-O}} = 239.5(1) \text{ pm}$), vier der Rubidiumteilchen bilden ebenfalls ein Quadrat um den Sauerstoff ($d_{\text{Rb-O}} = 306.6(2) \text{ pm}$) und das überdachende Rubidium mit kürzerem Abstand ($d_{\text{Rb-O}} = 290.5(1) \text{ pm}$) liegt zentrisch oberhalb des Quadrates der Rubidiumteilchen. Die Koordinationsverhältnisse sind der Abb. 35 zu entnehmen.

Im Gegensatz zur PbFCl -Struktur, bei der Pb^{2+} die Koordinationszahl 4+4+1 aufweist, hat der Sauerstoff beim RbNaO wegen des fünften, kürzeren Rb-O-Abstandes die Koordinationszahl 4+1+4.

Im Vergleich zu den binären Ausgangskomponenten Natriumoxid und Rubidiumoxid, die im Anti-Calciumfluorid-Strukturtyp kristallisieren, sind die Koordinationszahlen beim RbNaO erhöht. Bei den binären Oxiden werden die Kationen tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert und der Sauerstoff ist achtfach von Natrium bzw. Rubidium umgeben.

Ein Vergleich der Bindungsabstände der binären Oxide mit

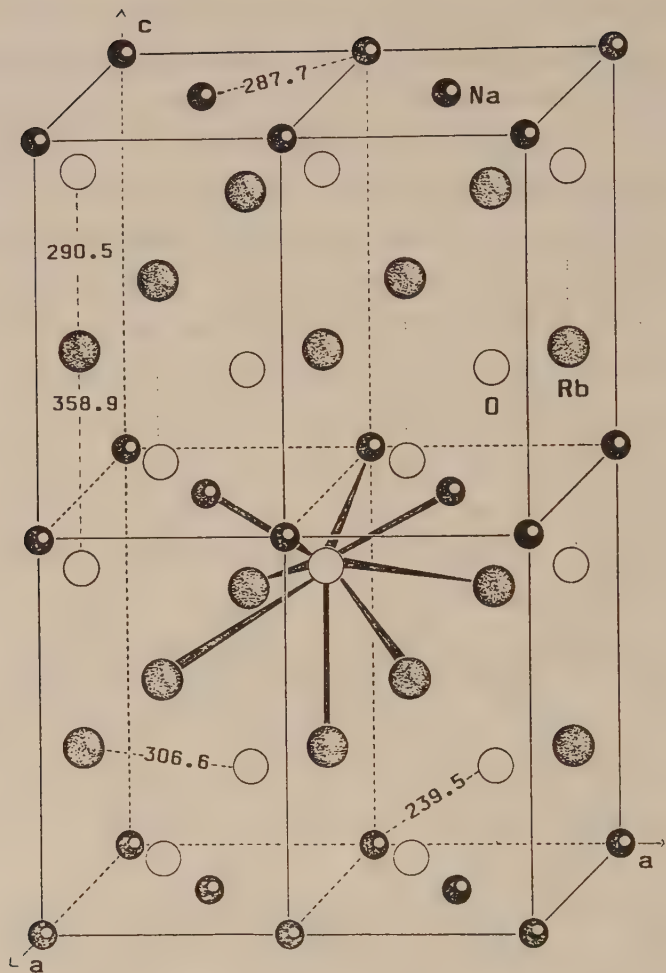


Abb. 35 Kristallstruktur von RbNaO mit Berücksichtigung
der Sauerstoffkoordination
4 Elementarzellen, Abstände in pm

denen im RbNaO zeigt, daß die Metall-Metall-Abstände beim RbNaO geringfügig verlängert sind, wogegen die Metall-Sauerstoff und die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände kürzer werden.

FLAHAUT (67) und SAVELSBERG und SCHÄFER (68) stellten eine Systematik der zum PbFCl isotypen Verbindungen auf. Sie unterscheiden zwischen Verbindungen mit ionischem Charakter und solchen mit stark kovalentem Anteil.

FLAHAUT differenziert rein empirisch zwischen ionischen Verbindungen im PbFCl -Typ und metallischen Verbindungen im Fe_2As -Typ. Die im PbFCl -Gittertyp kristallisierenden Spezies weisen ein c/a -Verhältnis kleiner als zwei auf und haben auf der Punktlage $2c$ einen z -Parameter zwischen 0.13 und 0.23 bzw. 0.63 und 0.70. Für den Fe_2As -Typ sind das c/a -Verhältnis und der z -Parameter deutlich größer.

RbNaO mit $c/a = 1.596$ und $z = 0.19$ bzw. 0.64 ordnet sich der Klasse der salzartigen, im PbFCl -Typ kristallisierenden Verbindungen zu, die sich durch exakte Stöchiometrie, ausschließlich ionische Bindungen und einen genauen Ladungsausgleich zwischen Anionen und Kationen auszeichnen (67).

SAVELSBERG und SCHÄFER (68) ziehen zur Unterscheidung zwischen metallischen und salzartigen Verbindungen als Kriterium die Deformation der Tetraeder heran. Für das Auftreten von Bindungen zwischen den Atomen in den Tetraederzentren müssen die Tetraeder nach SAVELSBERG und SCHÄFER in der a - a -Ebene gestaucht und in Richtung der c -

Achse gestreckt sein. Als Maß für die Deformation der Tetraeder gelten die beiden verschiedenen Winkel, die das Atom im Tetraederzentrum mit seinen nächsten Nachbarn bildet. Dabei ist ω_1 der Winkel, den zwei Atome gleicher z-Koordinate (0 0.5 z) und (1 0.5 z) mit dem Zentralatom bilden und ω_2 ist der Winkel zwischen Zentralatom und den Atomen auf 0 0.5 z und 0.5 0 -z. Für unverzerrte Tetraeder sind beide Winkel gleich groß (109.5°) und das Verhältnis ω_1/ω_2 nimmt den Wert 1.0 an.

Wird das Verhältnis ω_1/ω_2 kleiner als 1.0, so sind die Tetraeder in den a-Richtungen gestaucht. Wird das Verhältnis größer als 1.0, so sind die Tetraeder in c-Richtung gestaucht. SAVELSBURG und SCHÄFER unterscheiden zwei Bereiche. Im Bereich ω_1/ω_2 zwischen 0.6 und 0.7 befinden sich alle intermetallischen Verbindungen mit großen c/a-Verhältnissen. Für diese Verbindungen diskutieren JOHNSON und JEITSCHKO (69) bindende Wechselwirkungen zwischen den Tetraederzentren.

Die salzartigen Verbindungen fallen in den Bereich von ω_1/ω_2 zwischen 0.8 und 1.2.

RbNaO fällt mit $\omega_1 = 116.3(5)^\circ$, $\omega_2 = 106.2(5)^\circ$ und $\omega_1/\omega_2 = 1.095$ in den Bereich der salzartigen Verbindungen. Die NaO_4 -Tetraeder sind in c-Richtung leicht gestaucht.

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich der Gitterkonstanten und wichtigsten Abstände und Winkel von KNaO und RbNaO.

Tabelle 23

KNaO		RbNaO	
a =	400.2 pm	a =	406.8 pm
c =	621.4 pm	c =	649.4 pm
c/a =	1.553	c/a =	1.596
ψ_1 =	114.7°	ψ_1 =	116.3°
ψ_2 =	106.9°	ψ_2 =	106.2°
K-O	354.2 pm	Rb-O	358.9 pm
K-O	299.8 pm	Rb-O	306.6 pm
K-O	267.2 pm	Rb-O	290.5 pm
Na-O	237.4 pm	Na-O	239.5 pm
Na-Na	282.9 pm	Na-Na	287.7 pm

Im Vergleich zum KNaO zeigt RbNaO eine Gitteraufweitung, die sich hauptsächlich in c-Richtung auswirkt, während die a-Achse nur geringfügig länger ist. Beim Übergang vom KNaO zum RbNaO sind die Abmessungen des NaO_4 -Tetraeders vergleichbar. Die Natrium-Sauerstoff- und die Natrium-Natrium-Abstände haben sich nur unwesentlich geändert (Tabelle 23). Die Gitteraufweitung längs $[001]$ wird durch den im Vergleich zum Kalium (1.33) größeren Ionenradius des Rubidiums (1.48) verursacht. Aber auch hier findet man längs der c-Achse mit Rb-O = 290.5 pm gegenüber Rb-O = 294.5 pm in Rb_2O wie bei KNaO (K-O = 267.2 pm) im Vergleich zu K-O = 278.9 pm wesentlich kürzere Me-O-Abstände.

Tabelle 24

<u>Datenübersicht</u>			
	Na ₂ O	Rb ₂ O	RbNaO
Kristallsystem:	kubisch	kubisch	tetragonal
Raumgruppe:	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m	P4 / nmm
Gitterkonstanten (pm):	a = 556	a = 676	a = 409.4
Pulver			c = 653.1
Kristall			a = 406.8(1)
Vierkreisdiffraktometer			c = 649.4(1)
Achsenverhältnis:	1.5964		
Formeleinheiten:	4	4	2
Zellvolumen (Å ³):	171.88	308.92	107.47
Molvolumen (cm ³ /mol):	25.88	46.51	32.36
Molvolumen nach Biltz:	24	51	37.5
Summe der Molvolumina/2:	36.195		-10.6%
Röntgendichte g/cm ³ :	2.395	4.019	3.846
Pyknometerdichte:			3.65
Molmassen (g/mol):	61.9789	186.935	124.457
Schmelzpunkt (K):			770
Farbe:	farblos	hellgelb	farblos

Zur Berechnung des Zellvolumens, Molvolumens und der röntgenographischen Dichte von RbNaO wurden die mit Hilfe des Vierkreisdiffraktometers ermittelten Gitterkonstanten verwendet.

VI. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM LITHIUMOXID / RUBIDIUMOXID

Nachdem KLiO dargestellt und dessen Struktur anhand von Einkristallen aufgeklärt war, sollte versucht werden, auch RbLiO zu erhalten. Von besonderem Interesse war hierbei die Frage, ob in Analogie zu den Verbindungen KNaO und RbNaO , RbLiO isotyp zu KLiO ist oder eine völlig neue Struktur ausbildet. Um geeignete Versuchsparameter zur Darstellung zu finden, waren zunächst Temperversuche bei unterschiedlichen Temperaturen notwendig.

1. Temperversuche

Die Verbindung RbLiO sollte aus den bereits dargestellten Oxiden Li_2O und Rb_2O erhalten werden. Hierzu wurden Gemenge der Oxide im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 unter Argonschutzgasatmosphäre in einer Achatreibschale innig vermengt und in Korund- bzw. Silbertiegel mit Stopfen gefüllt. Die Einwaagen betrugen zwischen 500 und 1000 mg. Vor dem Tempern wurden die mit Substanz gefüllten Tiegel gewogen. Die Tiegel wurden unter Argon in Duran- bzw. Quarzglasampullen gegeben und die Proben in vertikalen Chromnickelöfen bei Temperaturen von 573-873 K drei bis sieben Tage getempert. In Anlehnung an die bereits beim KLiO und RbNaO bewährte Präparationstechnik wurden die Gemenge direkt in den heißen Ofen gegeben, wodurch die Proben unmittelbar sinterten und eine Berührung mit den Tiegelwänden ausgeschlossen werden konnte. Alle Temperversuche wurden parallel in Korund- und Silbertiegeln

durchgeführt, um Reaktionen mit dem Tiegelmateriale erkennen zu können.

Nach dem Tempern wurden die Ampullen in die Glove-Box eingeschleust, die Tiegel zurückgewogen und ein Teil der Produkte gemörsert und in Markröhrchen gefüllt. Die Rückwaagen ergaben durchweg geringe Gewichtsabnahmen oder Gewichtskonstanz, so daß ein Eindringen von Sauerstoff oder Feuchtigkeit ausgeschlossen wurde.

Die Guinieraufnahmen der bei 573 und 673 K getemperten Gemenge zeigten lediglich die Beugungslinien der Ausgangssubstanzen Lithiumoxid und Rubidiumoxid.

Bei 773 K erhielt man in Korund- und Silbertiegeln weiße, schmierige Substanzen mit sehr linienreichen Beugungsdiagrammen, die nicht indiziert werden konnten. Die Guinieraufnahmen der in Korundtiegeln getemperten Proben unterschieden sich stark von den in Silbertiegeln erhaltenen. Aus diesen Beobachtungen schloß man auf eine Reaktion der Gemenge mit den Tiegelmateriale. Das Rubidiumoxid verhält sich offenbar wesentlich aggressiver als die bisher bearbeiteten Oxide Lithiumoxid, Natriumoxid und Kaliumoxid. Da das direkte Einführen in den heißen Ofen zur Vermeidung von Tiegelreaktionen offenbar nicht ausreichte, mußten weitere Methoden erdacht werden.

Ein ähnliches Problem war schon von der Präparation mit Thalliumoxid bekannt (70). Hier wurden die Tiegel zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen zuvor mit dem Reaktionsgemenge getempert und passiviert und anschließend

direkt ohne vorherige Reinigung für die Präparation weiter verwendet.

Analog temperte man Korund- und Silbertiegel jeweils sieben Tage unter Argon in abgeschmolzenen Duranampullen bei 773 K mit Rubidiumoxid und füllte anschließend ohne die Tiegel vorher mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit in Berührung zu bringen das Rubidiumoxid / Lithiumoxid-Gemenge ein.

Auf diese Weise erhielt man bei 773 K gelbe, gesinterte, polykristalline Endprodukte, deren Guinieraufnahmen neben den Reflexen beider Ausgangssubstanzen eine Reihe neuer Reflexe aufwiesen. Die Temperversuche in Korund- und Silbertiegeln führten zu identischen Produkten. Die Guinieraufnahmen konnten jedoch nicht indiziert werden. Um die Gitterkonstanten zu ermitteln und die Kristallstruktur zu bestimmen, sollten geeignete Einkristalle präpariert werden.

2. Strukturbestimmung von RbLiO

2.1 Präparation von RbLiO-Einkristallen

Die aus den Temperversuchen bei 773 K erhaltenen Produkte waren stets polykristallin und wiesen keine geeigneten Spezies zur Suche von Einkristallen auf. Ferner waren noch beide Ausgangssubstanzen in den Gemengen vorhanden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 823 K führte nicht zum Ziel. Bei dieser Temperatur war die Reaktionsmischung bereits geschmolzen und in die Tiegelwandung eingedrungen, so daß kein geeignetes Präparat vorlag.

Um eine weitere Umsetzung der Oxidgemenge zu erreichen, wurden bereits bei 773 K getemperte Gemenge unter Schutzgas in einer Achatreibschale fein zerrieben und erneut sieben Tage bei 773 K getempert. Als Endprodukt erhielt man wiederum eine mikrokristalline Substanz, die unter der Stereolupe keine geeigneten Einkristalle erkennen ließ. Die Guinieraufnahme zeigte jedoch, daß die Reflexintensitäten der Ausgangssubstanzen Lithiumoxid und Rubidiumoxid zurückgegangen waren. Da eine Temperaturerhöhung keine Einkristalle lieferte, wurde versucht, durch Verlängerung der Temperzeit zum Ziel zu gelangen. Hierzu schmolz man das bereits zweimal getemperte Produkt in Duranampullen ein und beließ das Reaktionsgemenge vier Wochen bei 773 K im Ofen. Als Endprodukt erhielt man farblose, durchscheinende Kristalle von 0.2 mm Durchmesser. Die Guinieraufnahme des Produktes zeigte keine Reflexe der Ausgangssubstanzen mehr und ließ sich, nach-

dem die Gitterkonstanten anhand von Einkristallaufnahmen ermittelt worden waren, mit $a = 351.6 \pm 1.2$, $b = 656.2 \pm 1.1$ und $c = 889.6 \pm 1.0$ pm orthorhombisch indizieren (Tabelle 25).

Die berechneten Intensitäten in Tabelle 25 erhielt man unter Verwendung der verfeinerten Lageparameter der Einkristalluntersuchung mit dem Programm POWD (40). Die Werte für die berechneten Intensitäten sind durchweg zu klein. Auf eine Berücksichtigung der Absorption und Verfeinerung des isotropen Temperaturfaktors wurde jedoch verzichtet, da die Daten für keine weiteren Berechnungen dienen, sondern nur der Vollständigkeit halber angeführt sind und mehr qualitativen Charakter haben.

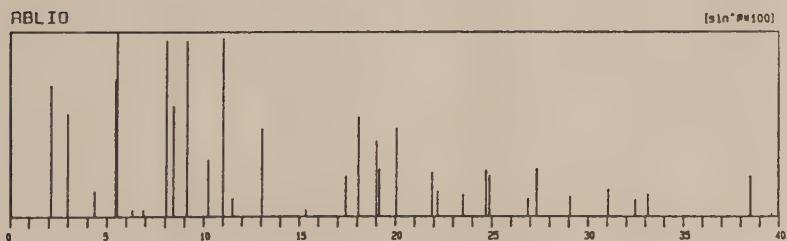


Abb. 36 Intensitätsdiagramm von RbLiO

Tabelle 25

Orthorhombische Indizierung einer Guinieraufnahme von RbLiO

Wellenlänge: 154.051 pm (Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Gitterkonstanten: $a = 351.6 \pm 1.2$ pm

$b = 656.2 \pm 1.1$ pm

$c = 889.6 \pm 1.0$ pm

h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	I_o	I_c	d_o
0	1	1	2110	2127	71	41	5.30
0	0	2	2991	2998	56	23	4.45
0	1	2	4369	4376	14	4	3.69
0	2	0	5464	5510	74	53	3.29
1	0	1	5540	5549	100	100	3.27
0	2	1	6324	6260	4	4	3.06
1	1	1	6886	6927	4	4	2.94
0	1	3	8080	8125	95	94	2.71
0	2	2	8444	8509	60	43	2.56
1	1	2	9151	9176	95	92	2.55
1	2	0	10245	10310	31	10	2.41
1	2	1	11020	11060	96	93	2.32
1	0	3	11506	11547	10	8	2.27
1	1	3	13037	12925	48	15	2.13
0	3	2	15344	15397	4	2	1.97
0	2	4	17428	17506	22	12	1.85
1	3	1	18078	17948	54	40	1.81
0	3	3	19023	19146	41	15	1.77
2	0	0	19172	19199	26	16	1.76
0	1	5	20073	20121	48	20	1.72
0	4	0	21912	22042	24	8	1.65
2	0	2	22195	22198	14	4	1.64
2	1	2	23517	23575	12	3	1.59
2	2	0	24696	24709	25	11	1.55
1	1	5	24872	24920	22	11	1.54
1	4	0	26878	26842	10	1	1.49
2	1	3	27325	27324	26	25	1.47
1	2	5	29057	29053	11	5	1.43
0	3	5	31051	31142	15	6	1.38
0	2	6	32462	32501	9	7	1.35
1	1	6	33140	33168	12	5	1.34
2	3	3	38495	38345	22	10	1.24
0	3	6	39619	39389	2	1	1.22
1	0	7	41370	41537	26	7	1.19
0	2	7	42423	42247	14	8	1.18

2.2 Bestimmung der Metrik und Raumgruppe mit Hilfe von Einkristallaufnahmen

Mit Hilfe der Einkristallsuchapparatur wurden, wie beim KLiO beschrieben, geeignete Kristalle ausgelesen und unter Argon in Markröhrchen aus Lindemannglas ($\varnothing$ 0.3-0.1 mm) eingeschmolzen.

Schon bei den Justieraufnahmen zeigten sich große Schwierigkeiten, für weitere Untersuchungen geeignete Kristalle zu finden. Unter der Stereolupe wiesen die Kristalle deutlich begrenzte Flächen auf und ließen äußerlich keine Verwachsungen erkennen. Auf den Justieraufnahmen zeigten sie jedoch zum Teil sehr schwache, diffuse Reflexe, die von einem deutlichen Pulverdiagramm überlagert waren, so daß sie sich für Untersuchungen mit dem Vierkreisdiffraktometer als ungeeignet erwiesen. Ferner traten eine große Zahl von Zwillingen, Drillingen und zum Teil Vier- und Fünflingen auf, die ohne Röntgenuntersuchungen jedoch nicht als solche identifiziert werden konnten. Nachdem etwa dreißig Kristalle röntgenographisch untersucht worden waren und keine geeigneten Einkristalle gefunden werden konnten, wurde vermutet, daß das Präparat noch nicht ausreichend durchreagiert hatte. Da die Suche der extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle mit großem Arbeits- und Zeitaufwand verbunden ist (bei jeder Suche in der Einkristallausleseapparatur kann man nur etwa zwei bis drei brauchbare Kristalle in Markröhrchen

isolieren und der Rest des Präparates ist nachher nicht mehr verwendbar), wurde versucht, ein besseres Präparat zu erhalten. Hierzu verrieb man das bereits vorhandene Reaktionsprodukt in einer Achatreibschale und temperte es erneut vier Wochen unter Argon bei einer Temperatur von 773 K. Nach Temperende kühlte man sehr langsam ab. Als Endprodukt erhielt man farblose, durchscheinende Kristalle, die nur zwei parallele, unregelmäßig begrenzte Flächen aufwiesen. Die Guinieraufnahme stimmte mit den bereits vorher erhaltenen überein. Mit Hilfe der Suchapparatur wurde wiederum versucht, geeignete Einkristalle zu isolieren. Nach einigen Schwierigkeiten mit Mehrlingen gelang es schließlich, einen Einkristall zu finden. Er wurde zunächst mit Hilfe von Schwenk-, Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen auf seine Eignung überprüft. Für alle Untersuchungen an Einkristallen wurde Mo-K α -Strahlung verwendet ($\lambda = 71.069$ pm).

Der hier näher beschriebene Kristall wurde mit Hilfe der Weissenbergkamera entlang der kristallographischen a-Achse justiert.

Aus der Drehkristallaufnahme (Abb. 37) ergab sich die Länge der a-Achse zu $a = 350.7 \pm 1.4$ pm.

Aus der Weissenbergaufnahme der 0.Schicht (Abb. 38) erhielt man die Längen der beiden fehlenden Achsen $b = 658.7 \pm 1.2$ pm und $c = 887.8 \pm 1.1$ pm. Die Achsen schlossen einen Winkel von 90° ein.

Die Präzessionsaufnahmen zeigten, daß der Kristall orthorhombische Symmetrie besitzt. Aus Präzessionsaufnahmen

der $hk0$ -Ebene (Abb. 39) ergaben sich die Gitterkonstanten $a = 350.2 \pm 1.3$ pm und $b = 655.8 \pm 1.2$ pm.

Präzessionsaufnahmen der $hk1$ -Ebene (Abb. 40) lieferten die Gitterkonstanten $a = 349.8 \pm 1.1$ pm und $b = 655.4 \pm 1.0$ pm.

Aus Präzessionsaufnahmen der $h01$ -Ebene (Abb. 41) berechnete man die Gitterkonstanten $a = 350.9 \pm 1.2$ pm und $c = 887.8 \pm 0.9$ pm.

Von Präzessionsaufnahmen der $h11$ -Ebene (Abb. 42) erhielt man die Gitterkonstanten $a = 349.8 \pm 1.3$ pm und $c = 888.2 \pm 0.8$ pm. Alle Achsen schlossen einen Winkel von 90° ein. Mit Hilfe der mit dem Vierkreisdiffraktometer ermittelten Gitterkonstanten wurden das Molvolumen und die röntgenographische Dichte berechnet. Das Molvolumen pro Formeleinheit beträgt $30.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Nach BILTZ (59) wäre für RbLiO ein Molvolumen von $32.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ zu erwarten.

Die Dichte wurde pyknometrisch zu $d_{\text{exp}} = 3.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ermittelt, die röntgenographische Dichte beträgt $d_{\text{rö}} = 3.506 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Zahl der Formeleinheiten ergibt sich zu $Z = 4$.

Ein Vergleich des Molvolumens von RbLiO mit dem aus den Oxiden berechneten Molvolumen zeigt, daß sich die Verbindung RbLiO unter einer Volumenkontraktion von -0.42% aus den binären Oxiden bildet.

Mit den anhand von Einkristallaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten konnte das aus den Temperversuchen bei 773 K erhaltene Produkt lückenlos orthorhombisch indiziert werden (siehe Tabelle 25, Abschnitt 2.1).

Aus den Weissenbergaufnahmen und den Präzessionsaufnahmen wurden die Auslöschungsbedingungen ermittelt.

Man fand:

$h\ k\ 0:$	$k = 2\ n$
$h\ 0\ 1:$	$h + 1 = 2\ n$
$h\ 0\ 0:$	$h = 2\ n$
$0\ k\ 0:$	$k = 2\ n$
$0\ 0\ 1:$	$1 = 2\ n$

Nach Überprüfung der Auslöschungsbedingungen aller orthorhombischen Raumgruppen (60) kamen die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma (No. 62) und die azentrische Raumgruppe Pna2₁ (No. 33) in Betracht. Die ursprünglich beschriebene Aufstellung entsprach den Symmetrien Pmnb bzw. P2₁nb, die gemäß $b\ a - c$ bzw. $c\ a\ b$ in die Symmetrien Pnma bzw. Pna2₁ transformiert wurden.

Als neue Auslöschungen erhält man somit

für Pnma:	für Pna2 ₁ :
$h\ k\ 0: \quad h = 2\ n$	$0\ k\ 1: \quad k + 1 = 2\ n$
$0\ k\ 1: \quad k + 1 = 2\ n$	$h\ 0\ 1: \quad h = 2\ n$
$h\ 0\ 0: \quad h = 2\ n$	$h\ 0\ 0: \quad h = 2\ n$
$0\ k\ 0: \quad k = 2\ n$	$0\ k\ 0: \quad k = 2\ n$
$0\ 0\ 1: \quad 1 = 2\ n$	$0\ 0\ 1: \quad 1 = 2\ n$

Auffällig war beim Umzeichnen der Weissenberg- und Indizieren der Präzessionsaufnahmen, daß die Reflexe bis auf einige wenige Ausnahmen die Auslöschungsbedingung $h\ k\ 1: h + k + 1 = 2\ n$ erfüllten, was möglicherweise auf die quasi-innenzentrierte Lage eines schweren Teilchens deutet.

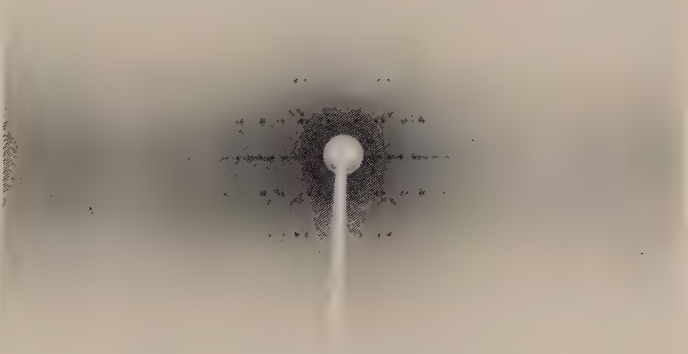


Abb. 37 Drehkristallaufnahme von RbLiO um a justiert
(12 h Mo-K α)

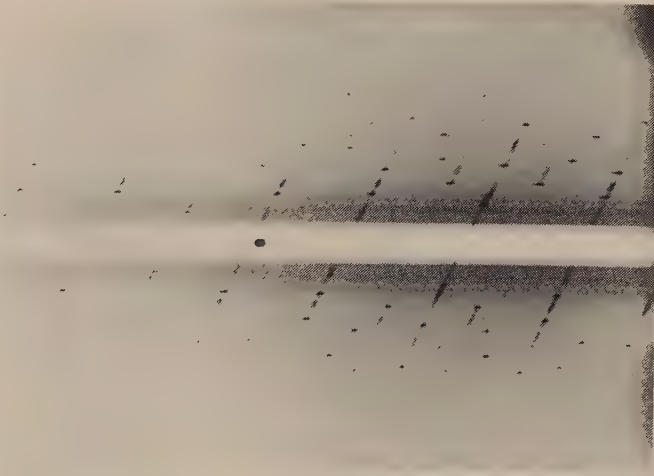


Abb. 38 Weissenbergaufnahme der Okl-Ebene von RbLiO
(10 d Mo-K α)

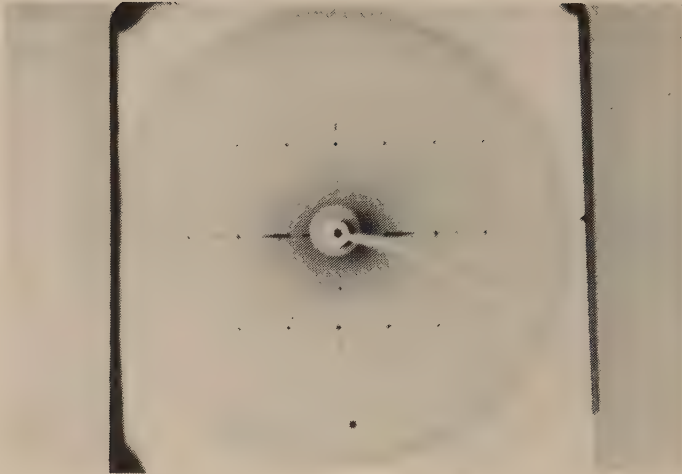


Abb. 39 Präzessionsaufnahme der $hk0$ -Ebene von $RbLiO$
(7 d Mo- K_{α})

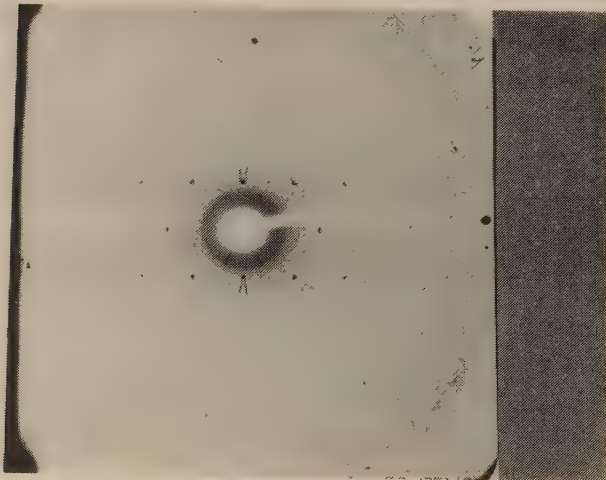


Abb. 40 Präzessionsaufnahme der $hk1$ -Ebene von $RbLiO$
(7 d Mo- K_{α})

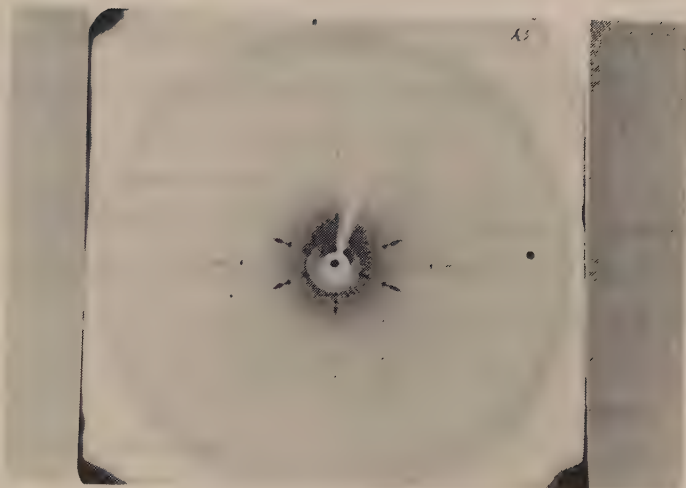


Abb. 41 Präzessionsaufnahme der $h0l$ -Ebene von RbLiO
(7 d Mo-K_α)

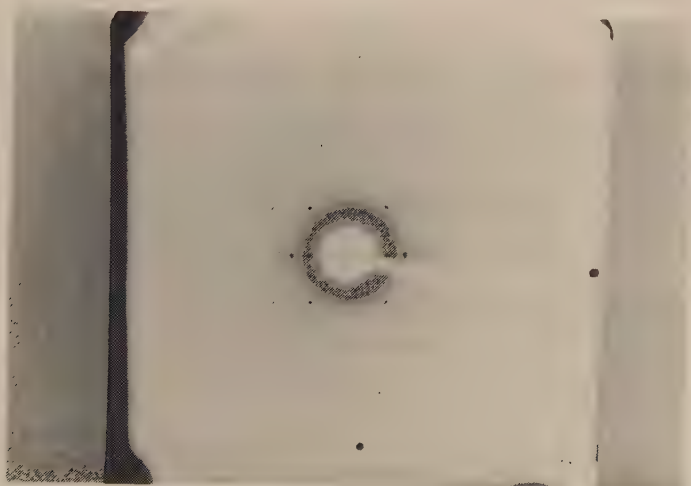


Abb. 42 Präzessionsaufnahme der $h1l$ -Ebene von RbLiO
(7 d Mo-K_α)

2.3 Messen und Sammeln der Reflexintensitäten

Für die Bestimmung der Reflexintensitäten fand ein plättchenförmiger Kristall der Größe $0.05 * 0.175 * 0.275 \text{ mm}^3$ Verwendung, der unter Argon in eine Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen war. Die Messungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius (CAD 4) im Institut für Anorganische Chemie I der Universität Dortmund durchgeführt.

Unter Verwendung von Ag K_{α} -Strahlung erfaßte man in einem Winkelbereich von $2\theta = 0^{\circ}$ bis $2\theta = 50^{\circ}$ die Intensitäten von 3313 Reflexen. Die Intensitäten wurden bezüglich des Untergrundes, sowie für den Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels Psi-Scan auf dem Diffraktometer durchgeführt.

Die orthorhombische Kristallgeometrie wurde durch die Messungen am Vierkreisdiffraktometer bestätigt. Als Gitterkonstanten fand man: $a = 656.8(6)$, $b = 351.8(3)$ und $c = 888.8(9) \text{ pm}$. Die aus den Einkristallaufnahmen gefundenen Auslöschungsbedingungen wurden durch den Datensatz vom Vierkreisdiffraktometer bestätigt. Tabelle 26 gibt eine Übersicht über die Bedingungen der Datensammlung.

Tabelle 26

Parameter der Intensitätsdatensammlung für RbLiO	
a)	Reflexzahl zur Berechnung der Elementarzelle: 25
b)	Gitterkonstanten: a = 656.8(6); b = 351.8(3); c = 888.8(9)
c)	Kristallgröße : 0.05 * 0.175 * 0.275 mm ³
d)	F(000) : 188
e)	Diffraktometertyp : Enraf-Nonius CAD 4
f)	Monochromator : Graphit
g)	Strahlung : Silber - K _α
h)	Scan-Modus : omega-2 theta
i)	Orientierungsreflexe : 25
j)	Anzahl gemessener Reflexe : 3313 h von -9 bis 9 k von 0 bis 5 l von -13 bis 13
k)	Winkelbereich : 0 bis 50 Grad in 2 Theta
l)	Raumgruppe : Pnma
m)	Unabhängige Reflexe : 413 in der Raumgruppe Pnma
n)	Gewertete Reflexe : 170; $F > 2\sigma(F)$ bis $\sin \theta / \lambda = 0.7$
o)	Absorptionskorrektur : empirisch mittels Psi-Scan
p)	Atomformfaktoren : aus International Tables
q)	Anzahl Parameter : 19 (6 Lageparameter, je 4 Temperaturfaktoren pro Teilchen, 1 Skalierungsfaktor)
r)	Methode : Pattersonsynthese, Differenz-fouriersynthese, Verfeinerung über Least-Squares-Zyklen
s)	R-Wert : R = 0.03
t)	U-Werte : $T = \exp \left[-2\pi^2 (U_1 h^2 a^{*2} + \dots + 2U_{12} h k a^* b^*) \right]$

2.4 Bestimmung der Kristallstruktur von RbLiO

Anhand der Auslöschungsbedingungen, die mit Hilfe der Einkristalluntersuchungen und am Vierkreisdiffraktometer ermittelt wurden, kamen als einzige orthorhombische Raumgruppen Pnma (No.62) und Pna2₁ (No.33) in Betracht. Die Reflexstatistik deutet mit einem Mittelwert für $E^2-1 = 1.02$ darauf hin, daß eine zentrosymmetrische Struktur vorliegt. Wie schon beim KLiO beschrieben, wäre der Wert für eine azentrische Struktur deutlich kleiner (etwa 0.7).

Ausgehend vom Strukturmodell wurde eine theoretische Pattersonsynthese berechnet. Die Abstandsvektoren dieser Synthese weichen in ihrer Gewichtung kaum von den Vektoren der mit 413 Reflexen in der Raumgruppe Pnma durchgeführten Pattersonsynthese (Tabelle 27) ab. Auch Richtung und Länge der Vektoren sind nahezu identisch. In der Pattersonsynthese sind die Harkerebenen in $b = 0$ und 0.5 auffällig, die auf die Besetzung einer speziellen Punktlage bezüglich des y -Parameters hinweisen. Die Raumgruppe Pna2₁ hat keine speziellen vierzähligen Punktlagen in c -Richtung (entsprechend der b -Richtung von Pnma), die die Harkerebenen der Pattersonsynthese erklären würden. Somit wird die Raumgruppe Pnma zur Beschreibung der Struktur gewählt, worauf auch die an der Reflexstatistik deutlich erkennbare Zentrosymmetrie hinweist.

Mit $Z = 4$ Formeleinheiten sind in der Elementarzelle von RbLiO jeweils vier Teilchen jeder Sorte untergebracht.

Wie aus der Pattersonsynthese ersichtlich ist, kommt in der Raumgruppe Pnma die vierzählige Punktlage 4c in Frage, die einen speziellen y-Parameter aufweist.

Tabelle 27

Pattersonsynthese von RbLiO mit 413 Reflexen in der Raumgruppe Pnma

Nummer	Gewicht	x/a	y/b	z/c
1	999	0.000	0.000	0.000
2	979	0.500	0.500	0.500
3	478	0.500	0.000	0.141
4	478	0.500	0.000	0.859
5	475	0.000	0.500	0.641
6	475	0.000	0.500	0.359
7	69	0.330	0.000	0.788
8	69	0.330	0.000	0.212
9	66	0.176	0.500	0.279
10	66	0.176	0.500	0.721
11	60	0.170	0.000	0.640
12	60	0.170	0.000	0.360
13	59	0.323	0.500	0.135
14	59	0.323	0.500	0.865
15	26	0.158	0.037	0.000
16	26	0.158	0.037	1.000
17	25	0.342	0.461	0.500
18	11	0.500	0.000	0.437
19	11	0.500	0.000	0.563

Das höchste Gewicht kommt dem Rubidium-Rubidium-Vektor mit 0.5, 0.5, 0.5 zu. Danach folgen mit Gewichten um 470 weitere Rubidium-Rubidium-Vektoren. Die Pattersonsynthese deutet auf die Lage eines Rubidiumteilchens bei x nahezu Null hin. Die Rubidiumteilchen belegen die Punktlage 4c mit $x = -0.0038$ und $z = 0.1797$.

Für Sauerstoff und Lithium kommt ebenfalls die Punktlage 4c in Betracht. Bei einer Differenzfouriersynthese, in der die Lage 4c mit Rubidium belegt worden war, ergab sich bei einem R-Wert von 0.26 eine Restelektronendichte an der Stelle 0.3, 0.25, 0.9. Die Lage 4c wurde mit $x = 0.3121$ und $z = 0.9522$ mit Sauerstoff belegt, was mit der Pattersonsynthese in gutem Einklang steht. Lithium besetzt die Lage 4c mit $x = 0.1083$ und $z = 0.4978$.

Die Strukturverfeinerung über Least-Squares-Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R-Wert von 0.17, der sich nicht weiter verfeinern ließ. Der schlechte R-Wert wurde auf die Größe und Gestalt des Kristalls und auf die durch Rubidium bedingte Absorption zurückgeführt. Daher wurde auf dem Diffraktometer mittels Psi-Scan eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Mit diesem Datensatz war ein R-Wert von 0.092 erreichbar, der jedoch noch immer nicht befriedigend erschien.

Durch eine alternative rechnerische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS (71) sollte der R-Wert weiter verbessert werden. Das Programm kann auf einen normal gemessenen Datensatz angewendet werden und verlangt keine

Informationen über die Kristallgröße, Kristallorientierung oder den linearen Absorptionskoeffizienten. Die Methode arbeitet mit der Annahme, daß systematische Fehler, die auf Absorptionseffekte zurückzuführen sind, nicht gleichmäßig über den gesamten reziproken Raum verteilt sind. Die Werte der beobachteten Strukturfaktoren F_j^0 werden gemäß $F_j^m = K \cdot F_j^0 \cdot A_{p,s}$ modifiziert, wobei K der overall scale Faktor aus der isotropen Strukturverfeinerung über Least-Squares-Zyklen ist und F_j^m die modifizierten Werte der beobachteten Strukturfaktoren repräsentieren. Der Absorptionskoeffizient $A_{p,s}$ wird durch eine Fourier-Synthese erhalten, die in Polarkoordinaten über die Winkel von einfallendem und abgelenktem Strahl eine Absorptionsoberfläche modelliert. Zur Korrektur werden Lorentz- und polarisationskorrigierte beobachtete Strukturfaktoren eingesetzt, die noch nicht symmetriemittelt wurden. Für weitere Informationen sei auf die angegebene Literatur verwiesen (71). Weiterhin wurden zur Verfeinerung sehr viele schwache Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ aus dem Datensatz entfernt und der $\sin \theta/\lambda$ Bereich bei 0.7 abgeschnitten. Mit diesem korrigierten und reduzierten Datensatz war mit 170 symmetrieeunabhängigen Reflexen und anisotropen Temperaturfaktoren ein R-Wert von 0.03 erreichbar.

Es wurden neunzehn Parameter verfeinert (sechs Lageparameter, je vier Temperaturfaktoren pro Teilchen und ein Skalierungsfaktor).

Die Rechnungen erfolgten auf dem universitätseigenen

Großrechner (Typ Cyber 185) unter Verwendung des Programmes SHELX76 (41).

Die nachfolgende Tabelle 28 zeigt die Peakhöhen der Foursynthese von RbLiO in der Raumgruppe Pnma mit 170 symmetrieunabhängigen Reflexen

Tabelle 28

Nummer	Gewicht	x/a	y/b	z/c
1	768	-0.001	0.250	0.180
2	768	0.499	0.250	0.320
3	76	0.324	0.250	0.961
4	76	0.188	0.750	0.452
5	40	0.108	0.250	0.498
6	35	0.494	0.250	0.757
7	35	-0.006	0.250	0.743

Die Peaks 1 und 2 stammen vom Rubidium, die Peaks 3 und 4 rühren vom Sauerstoff her und der Peak 5 ist dem Lithium zuzuordnen.

Die schematischen Elektronendichteplots von RbLiO mit Schnitten parallel zur a/c-Ebene in den Höhen $b = 0.25$ und $b = 0.75$ sind in den Abb. 43 und 44 dargestellt.

Die folgenden Tabellen 29 und 30 geben einen Überblick über die Atomparameter und Temperaturfaktoren für RbLiO . Tabelle 31 zeigt die wichtigsten Abstände und Winkel im RbLiO . Auch hier beim RbLiO sind die großen Temperaturfaktoren U_{33} für Lithium und Sauerstoff auffällig. Wegen der großen Schwierigkeiten mit der Absorption wurden jedoch keine weiteren Berechnungen durchgeführt.

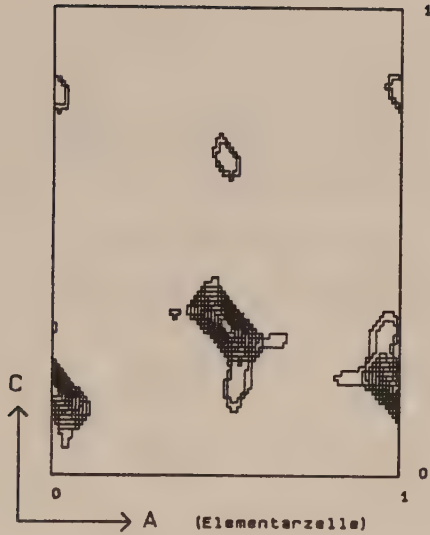


Abb. 43 Elektronendichteplot von RbLiO (schematisch)
Zellschnitt bei $y = 0.25$

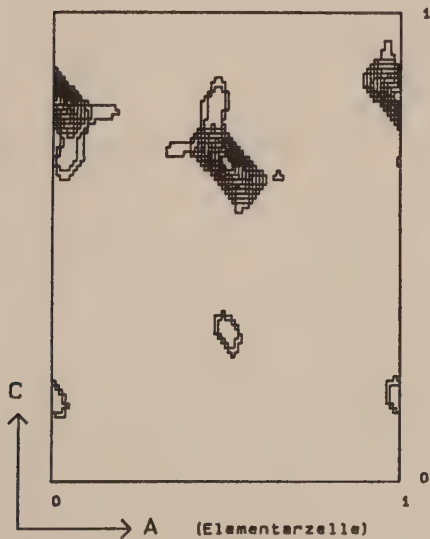


Abb. 44 Elektronendichteplot von RbLiO (schematisch)
Zellschnitt bei $y = 0.75$

Tabelle 29

Atomparameter für RbLiO mit Standardabweichungen

Raumgruppe Pnma; 4 Rb in 4c; 4 O in 4c; 4 Li in 4c

Atom	x/a	y/b	z/c
Rb	-0.0038	0.2500	0.1797
	0.0005	0.0000	0.0002
O	0.3121	0.2500	0.9522
	0.0016	0.0000	0.0016
Li	0.1043	0.2500	0.4978
	0.0040	0.0000	0.0035

Tabelle 30

Temperaturfaktoren für RbLiO mit Standardabweichungen

Raumgruppe Pnma

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb	0.0101	0.0267	0.0303	0.0000	-0.0006	0.0000
	0.0005	0.0007	0.0007	0.0000	0.0023	0.0000
O	0.0029	0.0102	0.0339	0.0000	-0.0042	0.0000
	0.0048	0.0056	0.0067	0.0000	0.0053	0.0000
Li	0.0021	0.0111	0.0252	0.0000	-0.0069	0.0000
	0.0116	0.0137	0.0163	0.0000	0.0113	0.0000

Tabelle 31

Wichtige Abstände von RbLiO (Standardabweichungen in Klammern); vgl. hierzu auch Tabelle 6 , Seite 49

Atome	Abstand (pm)
Rb-O	289.7(2) 2*
Rb-O	292.7(3) 4*
Rb-O	324.7(1) 2*
Rb-O	348.7(2) 2*
Li-O	187.9(5) 4*
Li-O	199.5(4)
Rb-Rb	351.3(2) 2*
Rb-Rb	351.8(1)
Rb-Rb	364.6(3)
Li-Li	351.8(4)
Li-Li	512.9(5) 2*
O-O	351.8(2)
O-O	454.1(3)
O-O	484.8(1) 2*
O-O	486.8(1) 2*

2.5 Beschreibung der Kristallstruktur von RbLiO

Nach den bisherigen Erfahrungen beim KNaO und RbNaO , die isotyp sind und beide im Anti- PbFCl -Typ kristallisieren, wurde erwartet, daß auch KLiO und RbLiO Isotypie zeigen. Erstaunlicherweise kristallisiert RbLiO jedoch nicht in dem für KLiO gefundenen neuen Strukturtyp, sondern im Anti- PbCl_2 -Typ (72), wobei der Sauerstoff die Lagen des Bleis einnimmt und die Lithium- und Rubidiumatome die Lagen von Chlor besetzen. Bezüglich der Li-Positionen liegt jedoch die Besonderheit vor, daß die Lithiumatome aus der Tetraederumgebung auf die Dreiecksflächen der O_4 -Tetraeder zugewandert sind.



Abb. 45 Projektion der Elementarzelle von RbLiO ; helle Kreise in $y = 0.25$, dunkle Kreise in $y = 0.75$.

Die Kristallstruktur ist schematisch in Abb. 45 dargestellt. Alle Teilchen befinden sich in Spiegelebenen senkrecht zur b -Achse in den Höhen $y = 0.25$ und $y = 0.75$. Das Rubidium ist nahezu quadratisch pyramidal fünffach von Sauerstoff koordiniert, wobei vier Sauerstoffteilchen eine rechteckige Basis bilden ($d_{\text{Rb-O}} = 292.7$ bzw. 324.7 pm) und sich das fünfte Teilchen zentrisch oberhalb des Sauerstoffrechtecks befindet ($d_{\text{Rb-O}} = 289.7$ pm) (Abb. 46).

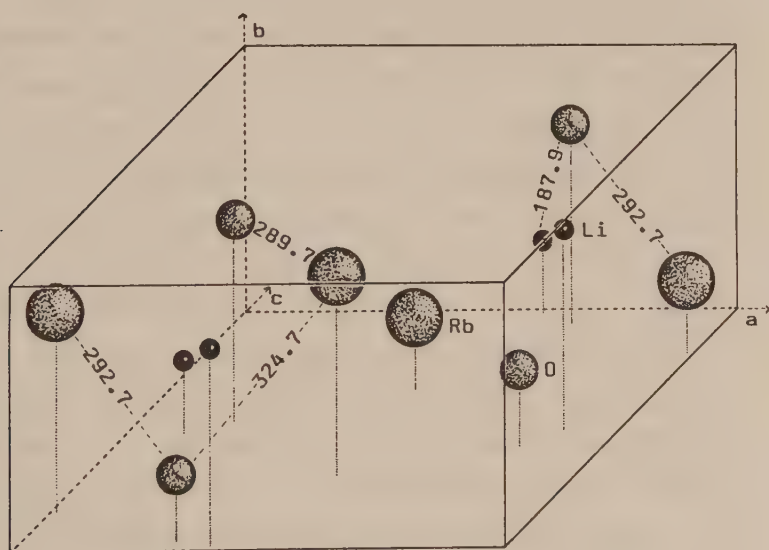


Abb. 46 Elementarzelle von orthorhombischem RbLiO
(Abstände in pm)

Das Lithium ist zwar auch wie im KLiO dreifach von Sauerstoff koordiniert, jedoch liegen die Teilchen nicht mehr in einer Ebene: zwei Abstände sind gleich lang ($d_{\text{Li-O}} = 187.9 \text{ pm}$), das dritte Sauerstoffatom ist etwas weiter entfernt ($d_{\text{Li-O}} = 199.5 \text{ pm}$), so daß eine sehr flache LiO_3 -Pyramide vorliegt.

Die Sauerstoffatome bilden längs $[100]$ eine stark verzerrt hexagonal dichteste Packung mit AB-Schichtenabfolge. Sauerstoff ist mit drei nächsten Lithium- und fünf nächsten Rubidiumnachbarn achtfach von Kationen koordiniert.

Die Struktur des RbLiO zeigt noch eine gewisse Verwandtschaft zur KLiO -Struktur. Auffällig in der RbLiO -Struktur sind isolierte $[\text{Li}_2\text{O}_4]$ -Rauten, die längs $[010]$ über gemeinsame Kanten zu Bändern verknüpft sind. Die gleichen Baugruppen treten auch im KLiO auf, jedoch sind sie dort über gemeinsame Ecken zu einem $[\text{LiO}]$ -Netzverband verknüpft. Wie beim KLiO treten beim RbLiO längs $[100]$ Lithium-Sauerstoff-Schichten auf, die durch eine Rubidiumdoppelschicht voneinander getrennt sind. Die Rubidiumteilchen einer jeweiligen Doppelschicht bilden kantenverknüpfte Quadrate aus, wogegen beim KLiO innerhalb der Kaliumdoppelschicht kantenverknüpfte Kaliumtetraeder vorliegen. Bedingt durch diese Umordnung der Kationendoppelschichten und durch den größeren Ionenradius des Rubidiums wird das Lithium-Sauerstoff-Netzwerk des KLiO aufgebrochen und es bilden sich Lithium-Sauerstoff-Bänder

aus. Außerdem ist beim RbLiO wegen der Teilchenumordnung die Elementarzelle nur noch halb so groß wie beim KLiO . Die Umordnung des $[\text{LiO}^-]$ -Netzes ist der folgenden Abb. 47 zu entnehmen. Die Lithiumteilchen wandern in Pfeilrichtung in die Sauerstoffquadrate. Dadurch werden die Quadrate zu Rauten verzerrt, das $[\text{LiO}^-]$ -Netz bricht auseinander und es resultieren die Lithium-Sauerstoff-Bänder des RbLiO .

KNaS (38), eine ebenfalls erst kürzlich im Rahmen der Untersuchungen an Interalkalimetallchalkogeniden bekannt gewordene Verbindung, kristallisiert gleichfalls im PbCl_2 -Typ. Im Vergleich zum RbLiO ist das kleinere Kation tetraedrisch von Schwefel koordiniert, wogegen beim RbLiO , wie oben bereits angemerkt, das Lithium in die Tetraederdreiecksflächen gewandert ist und eine Dreierkoordination besitzt. Die tetraedrische Koordination ist beim RbLiO , bedingt durch die stärkere Wellung der Rubidiumsichten, nicht mehr möglich. Die Zusammenhänge läßt die Abb. 47a erkennen.

Bei der Einteilung der im PbCl_2 -Typ kristallisierenden Substanzen von RUNDQVIST und NAWAPONG (73) sowie JEITSCHKO (74) unterscheiden sich KNaS und RbLiO deshalb. RUNDQVIST, NAWAPONG und JEITSCHKO unterteilen die PbCl_2 -Strukturen in Abhängigkeit vom a/c -Verhältnis in mehrere Gruppen. Die Länge der kurzen b -Achse gilt als zusätzlicher Parameter, um Aussagen über die Koordinationsverhältnisse zu machen.

Die salzartigen Verbindungen bilden die größte Gruppe und

haben ein a/c -Verhältnis von 0.8 bis 0.9 und einen $(a+c)/b$ -Parameter von 3.3 bis 4.0.

Die zweite Gruppe, repräsentiert durch binäre Zinkate, Aluminate, Gallate und Germanate der achten Übergangsmetallgruppe, hat ein a/c -Verhältnis von 0.66 bis 0.74 und einen $(a+c)/b$ -Parameter von 3.1 bis 3.3.

Eine dritte Gruppe bilden binäre Phosphide und Arsenide der vierten Übergangsmetallgruppe mit $a/c \sim 0.75$ und $(a+c)/b \sim 4.3$. Rubidiumlithiumoxid ordnet sich mit $a/c = 0.74$ und $(a+c)/b = 4.39$ dieser Gruppe zu, wogegen KNaS mit $a/c = 0.93$ und $(a+c)/b = 3.47$ am Rande des Feldes der salzartigen Verbindungen liegt.

Im Vergleich zu den binären Oxiden Lithiumoxid und Rubidiumoxid sind die Metall-Sauerstoffabstände beim RbLiO verkürzt, wogegen die Metall-Metall- und die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände größer werden. Somit ist die Volumenkontraktion offensichtlich auf die in den ternären Verbindungen dichtere Packung der Kationen zurückzuführen.

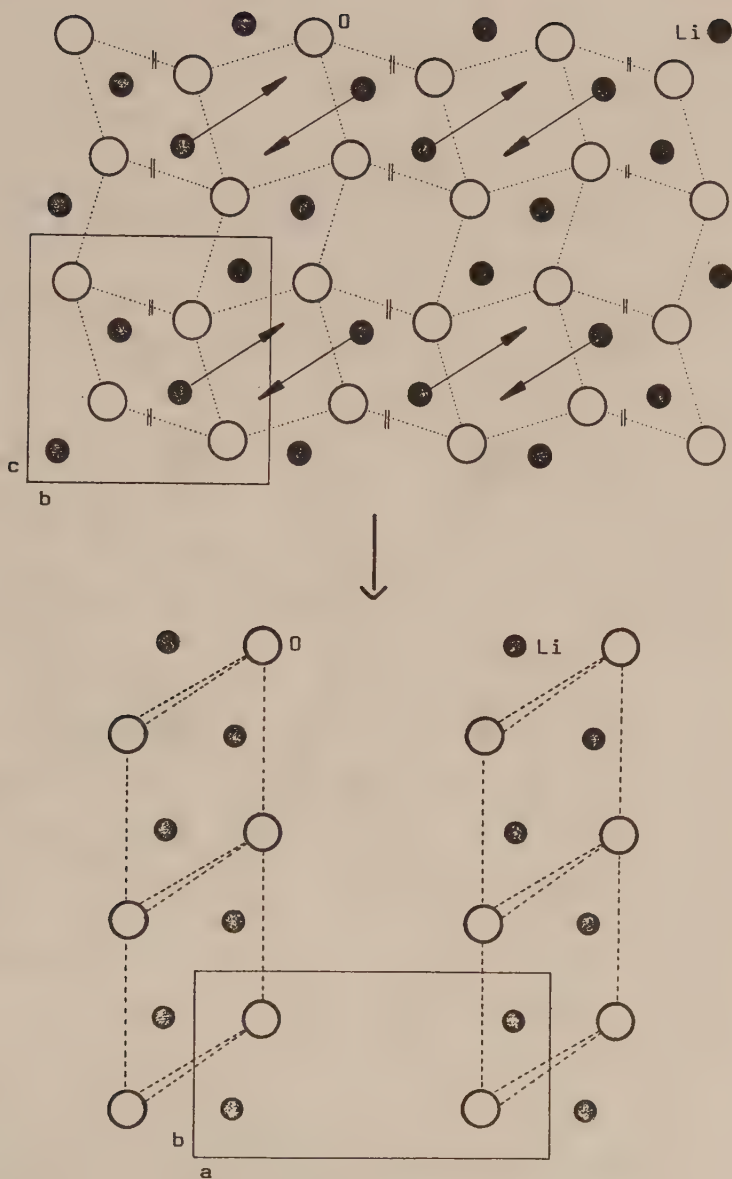


Abb. 47 Lithium-Sauerstoff-Teilstruktur von RbLiO , hergeleitet aus dem Lithium-Sauerstoff-Netz von KLiO

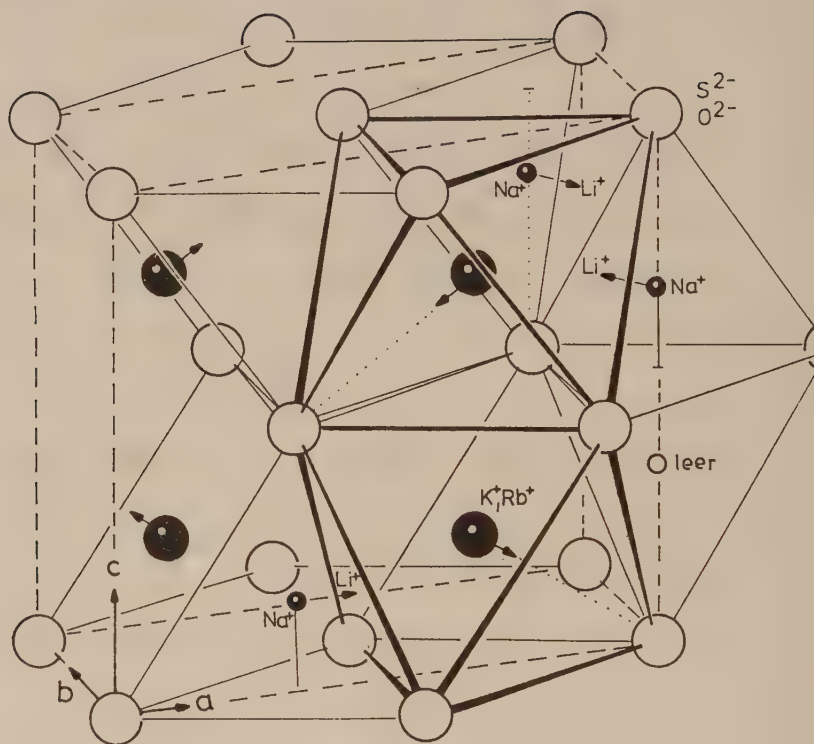


Abb. 47a Bauprinzip der orthorhombischen Elementarzelle von RbLiO bzw. KNaS , hergeleitet aus der hexagonal dichtesten Kugelpackung von Sauerstoff bzw. Schwefel

Tabelle 32

<u>Datenübersicht</u>			
	Li ₂ O	Rb ₂ O	RbLiO
Kristallsystem:	kubisch	kubisch	orthorhombisch
Raumgruppe:	Fm3m	Fm3m	Pnma
Gitterkonstanten (pm):	a = 461	a = 680	a = 656.2
Pulver			b = 351.6
			c = 889.6
Kristall			a = 656.8(6)
Vierkreisdiffraktometer			b = 351.8(3)
			c = 888.8(9)
Formeleinheiten:	4	4	4
Zellvolumen (Å ³):	97.97	314.43	205.37
Molvolumen (cm ³ /mol):	14.75	47.34	30.92
Molvolumen nach Biltz:	14	51	32.5
Summe der Molvolumina/2:		31.05	-0.42%
Röntgendichte (g/cm ³):	2.026	3.949	3.506
Pyknometerdichte:			3.42
Molmassen (g/mol):	29.881	186.935	108.408
Schmelzpunkt (K):			823
Farbe:	farblos	hellgelb	hellgelb

Das Zellvolumen, Molvolumen und die Röntgendichte von RbLiO beziehen sich auf die mit dem Vierkreisdiffraktometer bestimmten Gitterkonstanten.

VII. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM LITHIUMOXID / NATRIUMOXID

Das System Lithiumoxid / Natriumoxid sollte anhand von Temperversuchen und differentialthermoanalytischen Untersuchungen auf die Existenz einer ternären Verbindung untersucht werden. Zunächst beschränkte man sich auf die Untersuchung von Gemengen der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$.

Bereits PAPIN (27) beschäftigte sich schon mit dem Schmelzdiagramm unter Zuhilfenahme differentialthermoanalytischer Methoden (vgl. Abb. 48).

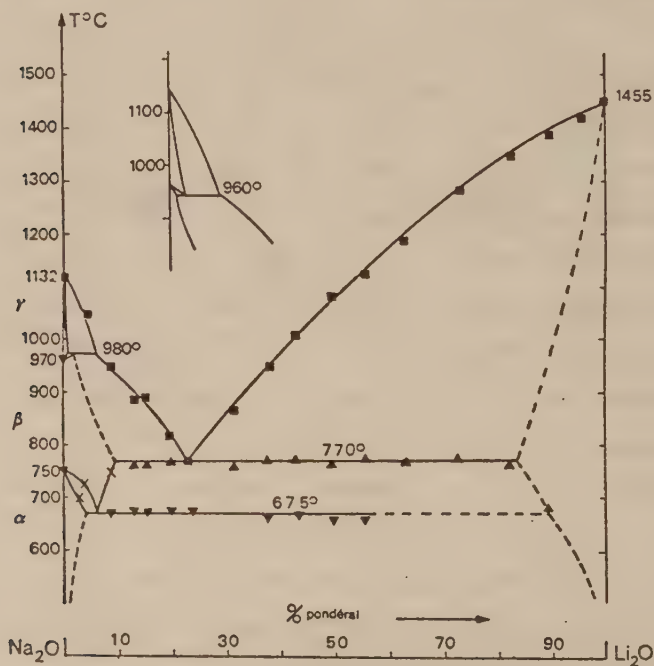


Abb. 48 Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ nach PAPIN (27)

Lithiumoxid und Natriumoxid bilden hiernach im wesentlichen ein eutektisches Gemisch, wobei auf der lithiumoxidreichen Seite begrenzte Mischkristallbildung zu beobachten ist. Im natriumoxidreichen Gebiet sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Es treten drei Phasenumwandlungen des Natriumoxids, sowie begrenzte Mischkristallbildungen zwischen Lithiumoxid und den einzelnen Natriumoxidphasen auf. Bei 1253 K befindet sich ein Peritektikum, dessen Zusammensetzung jedoch nicht weiter beschrieben wird. Röntgenfeinstrukturuntersuchungen liegen nicht vor. Eine Verbindungsbildung wird nicht diskutiert.

In eigenen Untersuchungen sollte das System dennoch auf die Existenz der Verbindung NaLiO untersucht werden.

1. Temperversuche

Für die Temperversuche wurden in der Glove-Box Gemenge der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$ hergestellt. Die Mischungen wurden in Tiegel aus Silber und Sinterkorund eingefüllt, die gewogen und in Duran- bzw. Quarzglasampullen unter Argon eingeschmolzen wurden. Die Reaktionsgemenge temperte man in senkrecht stehenden Chromnickelöfen bei Temperaturen von 573 - 1173 K jeweils sieben Tage. Anschließend wurden die Ampullen unter Schutzgas geöffnet und die Reaktionsprodukte röntgenographisch untersucht.

Die Temperversuche bei 573, 673 und 773 K ergaben in

Silber- und Korundtiegeln farblose, kristalline Produkte. Die Guinieraufnahmen zeigten lediglich die Reflexe der Ausgangssubstanzen Lithiumoxid und Natriumoxid. Eine Veränderung der Gitterkonstanten wurde nicht beobachtet. Bei 873 und 923 K erhielt man sehr harte, gesinterte, grünliche Substanzen, deren Guinieraufnahmen wiederum die Reflexe der beiden Ausgangsoxide aufwiesen.

Bei 1073 und 1173 K waren die Reaktionsgemenge geschmolzen und im Tiegel festgebacken. Die Röntgenaufnahmen zeigten, daß auch hier keine Umsetzung stattgefunden hatte.

Die Untersuchungen von PAPIN werden somit durch die hier vorliegenden eigenen Ergebnisse bestätigt. Der Grund für das Fehlen von NaLiO ergibt sich aus der nunmehr möglichen Gegenüberstellung der Molvolumina der binären Oxide im Vergleich zu denen der im Bochumer Arbeitskreis und im wesentlichen in dieser Arbeit gefundenen ternären Verbindungen. Bei allen dargestellten Interalkalimetallchalkogeniden erfolgte die Verbindungsbildung unter Volumenkontraktion von bis zu 15%. Die Volumenkontraktion ist für die Beständigkeit der ternären Verbindungen gegenüber dem thermischen Zerfall in die binären mitverantwortlich. Die Volumenkontraktion nimmt vom RbNaO zum KLiO stetig ab (siehe Abb. 49), so daß für die Verbindungsbildung von NaLiO kaum noch eine Volumenkontraktion zu erwarten ist und somit keine Stabilisierung gegenüber dem Zerfall in Li_2O und Na_2O erfolgen sollte.

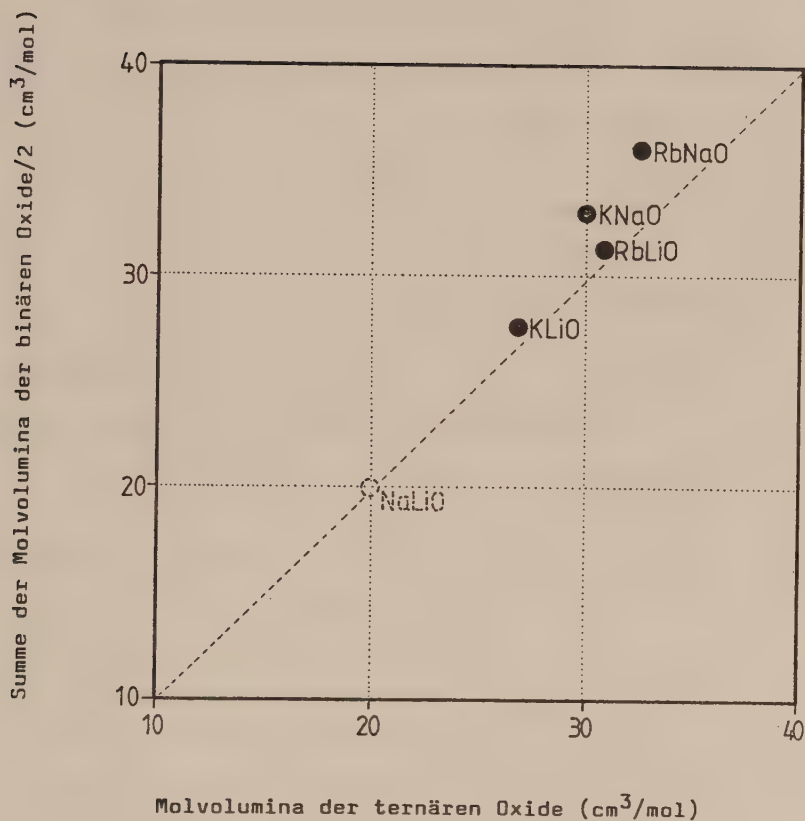


Abb. 49 Molvolumenverhältnisse der binären und ternären Oxide

2. Differentialthermoanalytische Untersuchungen

Für die differentialthermoanalytischen Untersuchungen wurden Gemenge von Lithiumoxid und Natriumoxid im Verhältnis 1 : 1 in Korundtiegeln unter Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K / min bis auf 1300 K aufgeheizt und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 K / min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Dabei trat bei allen Proben beim Aufheizen reversibel ein endothermer Peak bei etwa 1100 K auf, der in den Abkühlkurven exotherm bei vergleichbaren Temperaturen erschien (Abb. 50, 51). Weitere Peaks wurden nicht beobachtet. In den Gewichtskurven ergaben sich keine Veränderungen. Die Peaktemperatur stimmt mit dem aus den Temperversuchen ermittelten Schmelzpunkt in etwa überein, so daß es sich bei dem Peak sicherlich um den Schmelz- bzw. Erstarrungspeak des Reaktionsgemenges handelt.

Die Proben wurden nach den DTA-Untersuchungen in die Glove-Box eingeschleust, um Markröhrchen für röntgenographische Untersuchungen zu füllen. Die Guinieraufnahmen zeigten lediglich die Beugungsreflexe der beiden Ausgangssubstanzen Lithiumoxid und Natriumoxid. Gelegentlich traten eine Reihe von diffusen Reflexen auf, die von Reaktionen der Schmelze mit dem Tiegelmaterial herührten. Auf eine Umsetzung und die Existenz einer neuen Verbindung ergaben sich keine Hinweise.

Somit geben auch die DTA-Untersuchungen keinen Anlaß dazu, im untersuchten System mit der Bildung einer Verbindung NaLiO zu rechnen.

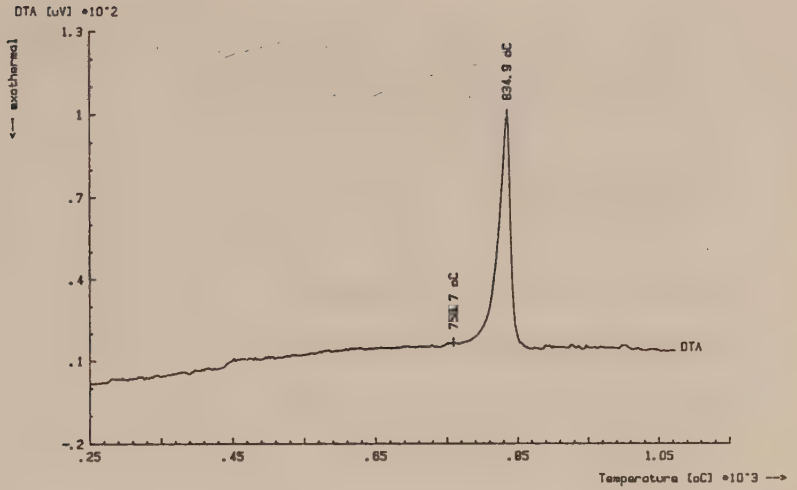


Abb. 50 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Li}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$
Aufheizkurve

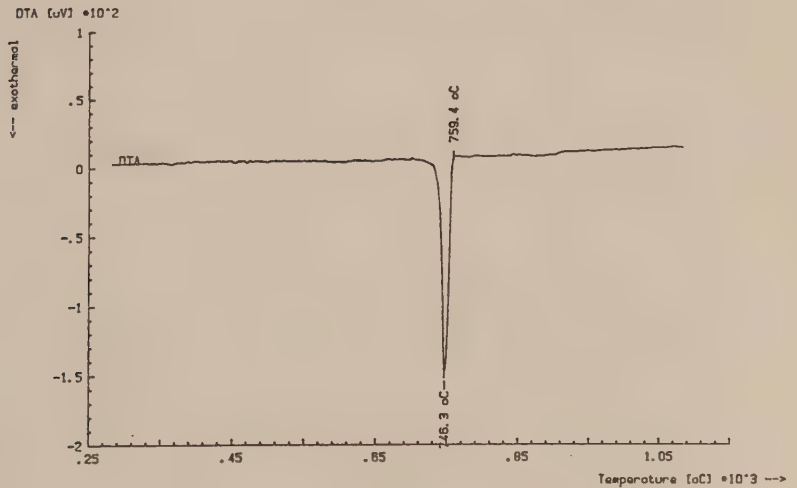


Abb. 51 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Li}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$
Abkühlkurve

VIII. UNTERSUCHUNGEN ZUR DARSTELLUNG VON TERNÄREN INTER- ALKALIMETALLOXIDEN MIT CÄSIUM

Vorbemerkung

Die nachfolgende Tabelle 33 gibt einen Überblick über die bislang im Bochumer Arbeitskreis und im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit dargestellten und eindeutig strukturell charakterisierten Interalkalimetalloxide des Formeltyps ABO (A und B verschiedene Alkalimetalle).

Tabelle 33

	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Li_2O		nichts gef.	$KLiO$	$RbLiO$	?
Na_2O			$KNaO$	$RbNaO$	?
K_2O				MK $K_{2-x}Rb_xO$	?
Rb_2O					?
Cs_2O					

Hiernach fehlen sämtliche denkbaren Cs-Verbindungen.

Zum Abschluß der Arbeiten sollte versucht werden, ternäre Interalkalimetalloxide mit Cäsium darzustellen. Hierzu war es zunächst erforderlich, die Eigenschaften von Cäsiumoxid näher zu untersuchen, das sich schon kristallographisch von den übrigen binären Alkalimetalloxiden unterscheidet.

1. Eigenschaften von Cäsiumoxid

Im Gegensatz zu den leichteren Homologen, die kubisch im Anti-Calciumfluorid-Typ kristallisieren, kristallisiert Cäsiumoxid hexagonal im Anti-Cadmiumchlorid-Typ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$.

Cäsiumoxid verhält sich gegenüber allen herkömmlichen Tiegelmaterialien noch wesentlich aggressiver als die übrigen Alkalimetalloxide, so daß seine chemischen und physikalischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen nur wenig untersucht und in der Literatur zum Teil widersprüchlich beschrieben sind.

RENGADE (75) untersuchte Cäsiumoxid in Tiegeln aus Silber, Platin und Glas im Vakuum und stellte fest, daß das Oxid ab 523 K zu sublimieren begann. Bei 620 K beobachtete er die Disproportionierung von Cäsiumoxid gemäß folgender Gleichung:



KLEMM und SCHARF (76) erhitzen Cäsiumoxid im Vakuum in Tiegeln aus Magnesiumoxid. Sie analysierten die sublimierten Produkte mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen und fanden zwischen 620 und 670 K reines Cs_2O im Sublimat. Ein Verdampfen von metallischem Cäsium erfolgte ab 720 K, während das bei der Disproportionierung gebildete Cs_2O_2 bei 770 K sublimierte.

Nach Untersuchungen von BERARDINELLI und KRAUSS (77) zerfällt Cs_2O_2 im Vakuum bereits bei 570 K:



Auch der Schmelzpunkt von Cäsiumoxid ist nicht genau bekannt. RENGADE (75) fand bei ersten Untersuchungen in Tiegel aus Silber, Platin und Glas einen Schmelzpunkt zwischen 620 und 670 K, den er später durch thermoanalytische Untersuchungen erneut untersuchte und auf 760 ± 10 K (78) korrigierte.

TOUZAIN (2) versuchte mit Hilfe von DTA- und Röntgenuntersuchungen das thermische Verhalten von Cäsiumoxid genauer zu beschreiben. Hierzu wurden Untersuchungen in Tiegel aus Nickel, Silber, Platin, Quarz und "Pyrex"-Glas im Vakuum und unter Argon durchgeführt, wobei jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt wurden. In Tiegel aus Quarz und "Pyrex"-Glas bildeten sich röntgenamorphe Alkalimetallsilikate und es wurden keine reproduzierbaren DTA-Peaks erhalten. In Nickeltiegeln bildete sich bei 630 K Cs_2NiO_2 , das von HOPPE (79) dargestellt und untersucht wurde. In Tiegel aus Silber und Platin beobachtete TOUZAIN die Bildung von CsAgO und Oxoplatinaten (7, 80). Ferner fand er einen reproduzierbaren Peak bei einer Temperatur von 760 K, den er als Schmelzpeak von Cs_2O annahm. Eindeutig konnte jedoch keiner der registrierten DTA-Effekte dem Schmelzpunkt des Cäsiumoxids zugeordnet werden.

In eigenen DTA-Untersuchungen wurden Tiegel aus Sinterkorund verwendet, die sich bei den bisherigen Versuchen als am geeignetesten erwiesen hatten. Die Proben wurden schnell auf 750 K aufgeheizt und danach sofort die Abkühlkurven aufgenommen. Die Versuche wurden mehrfach

wiederholt, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Bei keinem der Versuche konnten endotherme Peaks registriert werden, die dem Schmelzpunkt des Cäsiumoxids zuzuordnen waren. Es traten stets nur exotherme Peaks zwischen 570 und 750 K auf, die von Reaktionen der Probe mit dem Tiegelmaterial herrührten. Nach den DTA-Versuchen waren die Proben geschmolzen und an der Tiegelwandung hochgekrochen. Die Substanzen waren schwarz und lieferten sehr linienreiche Guinierdiagramme, die nicht indiziert werden konnten.

In weiteren Untersuchungen der Systeme $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ sollte nun versucht werden, anhand von DTA-Untersuchungen und Temperversuchen, Hinweise auf die Existenz von ternären Verbindungen zu erhalten.

Hierzu wurden die binären Oxide im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in der Glove-Box in einer Achatreibschale innig verrieben.

2. Differentialthermoanalytische Untersuchungen an Gemengen von $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$

Für die differentialthermoanalytischen Untersuchungen wurden etwa 200 mg der orangefarbenen stöchiometrischen Gemenge der binären Oxide in Tiegel aus Sinterkorund eingefüllt, mit einem durchbohrten Deckel verschlossen und gewogen. Alle Proben wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5K/Min unter Argon auf Temperaturen zwischen 870 und 1070 K aufgeheizt. Anschließend wurden die Abkühlkurven aufgenommen. Die Aufheiz- und Abkühlvorgänge wurden bei allen Proben mehrfach wiederholt. Außerdem wurden an allen Gemengen mehrere DTA-Messungen durchgeführt, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ erhielt man beim ersten Aufheizen eine sehr unruhige DTA-Linie mit einem endothermen Peak bei 442 K (Abb. 52). Bei allen folgenden Aufheizkurven trat reproduzierbar ein exothermer Peak bei 528 K auf (Abb. 54). In allen Abkühlkurven fand sich ein endothermer Peak bei 642 K (Abb. 53). Nach der Messung waren die Proben geschmolzen, gelb gefärbt und in die Tiegelwandung eingedrungen. Es war nicht mehr genug Substanz vorhanden, um eine Guinieraufnahme anzufertigen.

Im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ erhielt man bei allen Proben in der ersten Aufheizkurve zwei exotherme Peaks bei 670 und 870 K (Abb. 55), die in den Abkühlkurven (Abb. 56) nicht

wieder auftauchten. In allen weiteren Aufheizkurven (Abb. 57) traten keine Peaks mehr auf. Stattdessen fand sich ein breiter Bauch zwischen 470 und 670 K. Die Proben waren nach den Messungen geschmolzen, farblos und zum Teil an den Tiegelwandungen hochgekrochen. Die Guinieraufnahmen waren sehr reflexreich, nicht indizierbar und ließen keine Reflexe der Ausgangssubstanzen mehr erkennen. Die exothermen Peaks in den ersten Aufheizkurven sind möglicherweise auf Reaktionen der Gemenge mit dem Tiegelmateriel zurückzuführen. Bei den DTA-Untersuchungen kann kein schnelles Sintern der Proben erreicht werden, da sie nicht direkt in den heißen Ofen eingeführt werden können. Durch das langsame Aufheizen sind Reaktionen mit dem Behältermateriel begünstigt. Ob es sich bei den beobachteten Peaks um Reaktionspeaks der Proben oder um Tiegelreaktionen handelt, muß mit Hilfe von Temperversuchen im senkrecht stehenden Röhrenofen geklärt werden.

Im System K_2O/Cs_2O erhielt man in den jeweils ersten Aufheizkurven (Abb. 58) eine Fülle von exothermen und endothermen Peaks, die nicht näher interpretiert werden konnten. In den Abkühlkurven (Abb. 59) traten ebenso wie bei allen folgenden Aufheizvorgängen (Abb. 60) keine Peaks auf. Nach den Untersuchungen waren die Tiegel schwarz verfärbt und nahezu leer, so daß keine Guinieruntersuchungen mehr möglich waren.

Im System Rb_2O/Cs_2O wurden relativ reproduzierbare Ergebnisse erhalten. In den Aufheizkurven traten stets ein

endothermer Peak bei etwa 370 K und ein exothermer Peak bei etwa 520 K auf (Abb. 61). Mit den anderen Untersuchungen vergleichbare, peakreiche DTA-Diagramme, die auf Tiegelreaktionen hinweisen, wurden nicht erhalten. In den Abkühlkurven fand sich stets ein endothermer Peak bei etwa 510 K (Abb. 62). Der endotherme Peak bei 370 K trat in den Abkühlkurven als exothermer Peak nicht wieder auf. Die Proben waren nach den Untersuchungen geschmolzen, jedoch nicht an den Tiegelwandungen hochgekrochen. Die Guinierdiagramme lieferten neben den Reflexen der Ausgangssubstanzen eine Reihe neuer Reflexe, die jedoch nicht indiziert werden konnten. Ob es sich möglicherweise um eine neue Verbindung handelt, muß anhand von Temperaturversuchen geklärt werden.

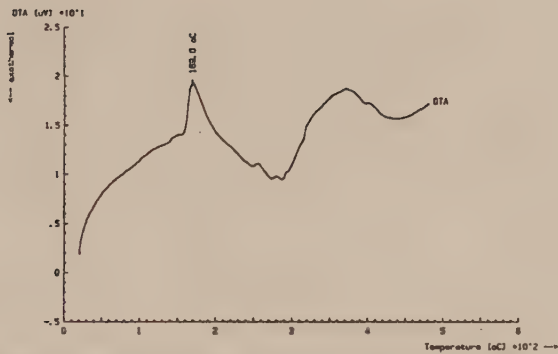


Abb. 52 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} = 1 : 1$
1. Aufheizkurve

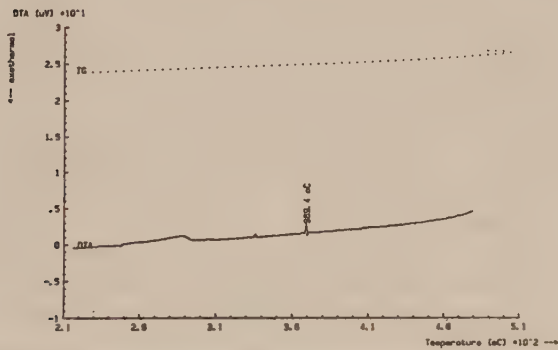


Abb. 53 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} = 1 : 1$
Abkühlkurve

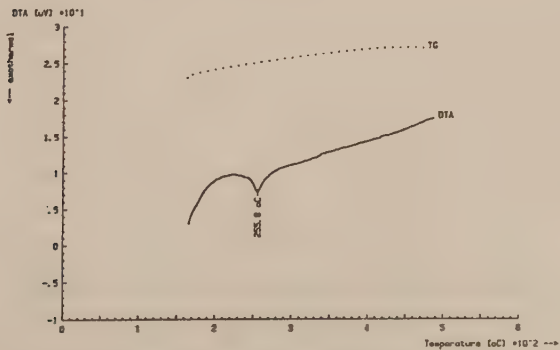


Abb. 54 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O} = 1 : 1$
2. Aufheizkurve

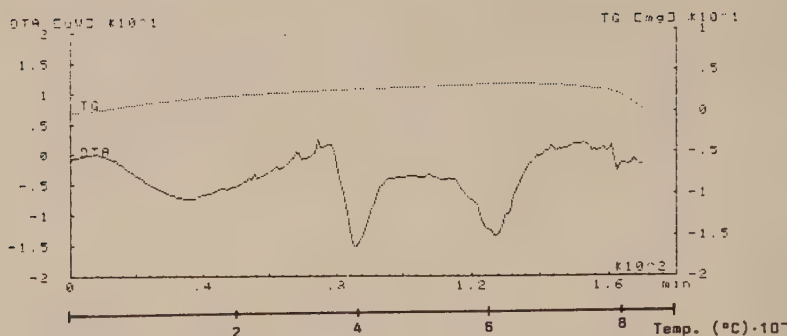


Abb. 55 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$
1. Aufheizkurve

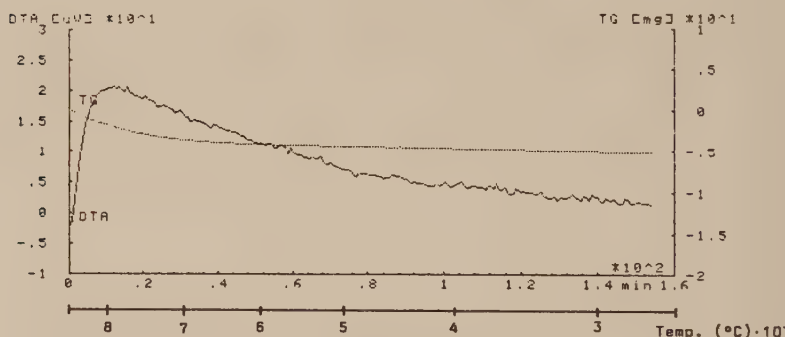


Abb. 56 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$
Abkühlkurve

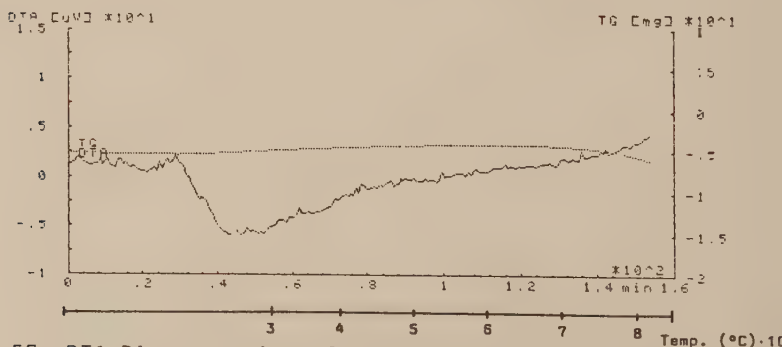


Abb. 57 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$
2. Aufheizkurve

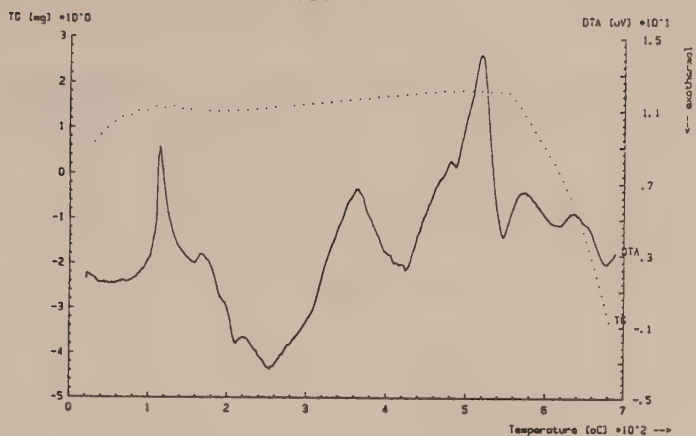


Abb. 58 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$
1. Aufheizkurve

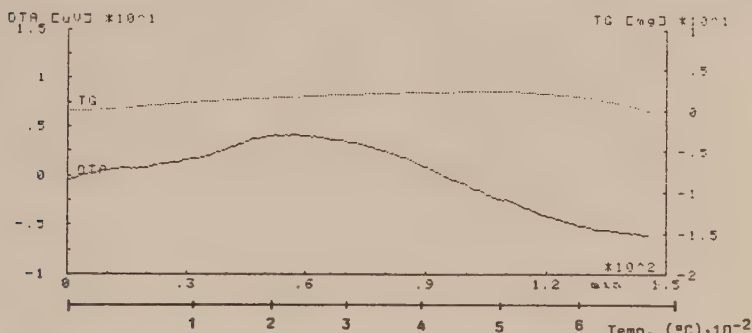


Abb. 59 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$
Abkühlkurve

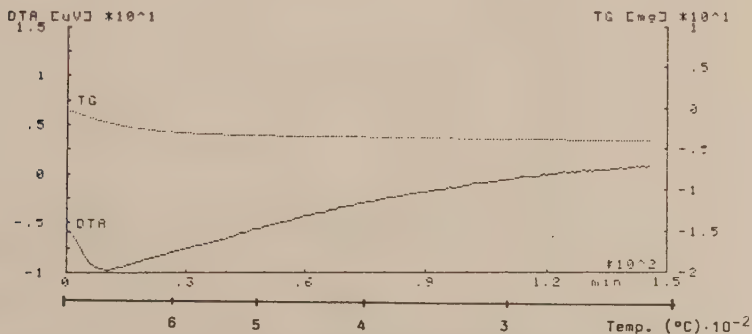


Abb. 60 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$
2. Aufheizkurve

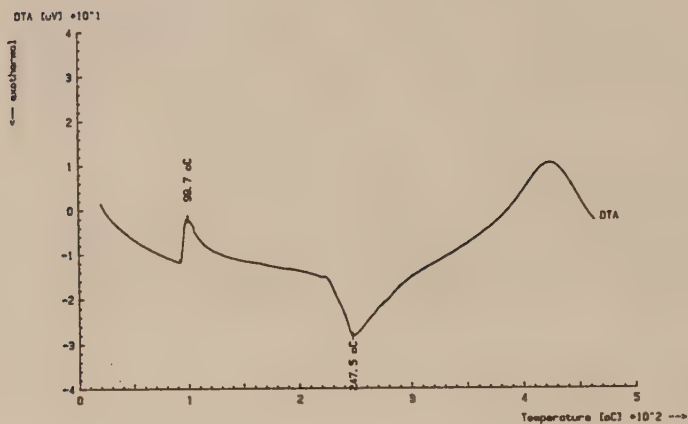


Abb. 61 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} = 1 : 1$
Aufheizkurve

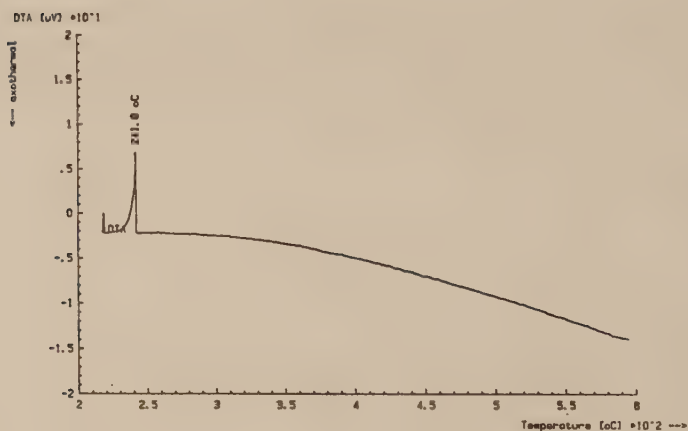


Abb. 62 DTA-Diagramm eines Gemenges $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} = 1 : 1$
Abkühlkurve

3. Temperversuche an Gemengen von $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$

Für die Temperversuche wurden in der Glove-Box Gemenge der binären Oxide im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 hergestellt und in einer Achatreibschale innig verrieben. Die Proben wurden in Tiegel aus Sinterkorund und Silber gefüllt, die mit einem Stopfen verschlossen und vor und nach dem Tempern gewogen wurden. Das Arbeiten mit unterschiedlichen Tiegelmaterialien war notwendig, um auf eventuelle Tiegelreaktionen aufmerksam zu werden. Die Tiegel wurden unter Argon in Duranglasampullen eingeschmolzen und in senkrecht stehenden Chromnickelöfen für eine Dauer von einem bis acht Tagen bei Temperaturen zwischen 470 und 820 K getempert. Hierzu wurden die Proben direkt in den auf die jeweiligen Endtemperaturen vorgeheizten Ofen gegeben, um ein schnelles Sintern der Gemenge zu bewirken und etwaige Reaktionen mit dem Behältermaterial weitgehend zu unterdrücken. Nach dem Tempern wurden die Proben abgeschreckt und in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurden die Ampullen geöffnet, die Tiegel zurüchgewogen und Markröhrchen für Guinieraufnahmen gefüllt, die anschließend abgeschmolzen und mit Picein verschlossen wurden.

Im System Lithiumoxid/Cäsiumoxid führte man Temperversuche bei Temperaturen von 660 und 670 K durch. Nach dem Tempern waren die Proben orangefarben, zum Teil geschmol-

zen und in die Tiegelwandung eingedrungen. Die Guinieraufnahmen zeigten bei allen Versuchen die stärksten Reflexe von Cäsiumoxid neben einer Reihe neuer Reflexe, die jedoch nicht identifiziert oder indiziert werden konnten. Die Guinierdiagramme von in Korundtiegeln getemperten Proben unterschieden sich stark von den Diagrammen der in Silbertiegeln gehandhabten Substanzen, so daß auf Reaktionen mit dem Tiegelmateriel geschlossen wurde.

Im System Natriumoxid/Cäsiumoxid wurde versucht bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten, um so die Reaktionen mit dem Behältermateriel geringer zu halten. Die Guinieraufnahmen von Proben, die zwischen 470 und 610 K getempert worden waren, zeigten lediglich die Reflexe der Ausgangssubstanzen und keine neuen Beugungslinien. Bei 620 und 670 K traten neben den beiden stärksten Reflexen von Natriumoxid und Cäsiumoxid eine Reihe neuer Linien auf, die jedoch nicht indiziert werden konnten. Bei Temperaturen oberhalb von 670 K waren die Gemenge geschmolzen, schwarz gefärbt und in die Tiegelwandungen eingedrungen.

Im System Kaliumoxid/Cäsiumoxid traten die heftigsten Tiegelreaktionen auf. Man temperte bei Temperaturen zwischen 570 und 770 K und erhielt stets sehr linienreiche Guinierdiagramme mit schwachen, diffusen Reflexen, die zum Teil kaum auswertbar waren.

Zum Abschluß der Untersuchungen wurden Temperversuche im

System Rubidiumoxid/Cäsiumoxid durchgeführt. Auch hier gelang es nicht, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Bei 670 K in Korundtiegeln getemperte Proben lieferten sehr reflexreiche Beugungsdiagramme, die keine Reflexe der Ausgangssubstanzen mehr enthielten und nicht indizierbar waren. Bei in Silbertiegeln getemperten Proben fand man alle Reflexe des Cäsiumoxids neben einer Reihe neuer Reflexe, die sich jedoch von den bei Korundtiegelproben erhaltenen Reflexen unterschieden.

Unter den vorliegenden Bedingungen und mit den vorhandenen Tiegelmaterialien konnten in den Systemen $\text{Cs}_2\text{O}/\text{A}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) keine neuen Verbindungen erhalten werden. Auch die Passivierung von Korundtiegeln, wie beim RbLiO beschrieben, gelang nicht. Zur Klärung der Verhältnisse in den beschriebenen Systemen sind weitere Untersuchungen notwendig.

IX. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

1. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Systeme $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ mit Hilfe der Differentialthermoanalyse sowie röntgenographischer Pulver- und Einkristallmethoden bearbeitet. Ziel dieser Untersuchungen war, Kenntnisse über die Existenz und Kristallstruktur von ternären Interalkalimetalloxiden zu erhalten. Hierzu mußten die in reiner Form notwendigen binären Ausgangsverbindungen zunächst selbst dargestellt und charakterisiert werden.

Bei diesen Untersuchungen wurden die Verbindungen KLiO und RbLiO neu gefunden und die Existenz von RbNaO bestätigt. Die Verbindungen konnten schließlich in reiner Form dargestellt und ihre Kristallstrukturen nach erfolgreicher Züchtung von Einkristallen mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen aufgeklärt werden.

In den Systemen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ wurden keine ternären Oxidphasen mit ABO -Zusammensetzung aufgefunden.

KLiO: Diese neue Verbindung erhielt man bei 773 K durch mehrfaches siebentägiges Tempern von stöchiometrischen $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Gemengen in Korund- und Silbertiegeln, die unter Argon in Duranglasampullen eingeschmolzen waren. So dargestelltes KLiO bildet farblose, sehr hygroskopische

Einkristalle mit einer maximalen Kantenlänge von 0.3 mm. Die orthorhombischen Gitterkonstanten bestimmte man anhand von Einkristalluntersuchungen zu $a = 861.8(4)$, $b = 640.3(2)$ und $c = 641.7(2)$ pm. Mit Hilfe der Intensitätsdatensammlung von Röntgenreflexen auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex R3) wurde die Struktur von KLiO aufgeklärt. Die Lageparameter erhielt man durch direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen. Nach Verfeinerung der Parameter erreichte man mit 364 symmetrieunabhängigen Reflexen einen R-Wert von 0.06. KLiO kristallisiert orthorhombisch mit $Z = 8$ Formeleinheiten in der Raumgruppe Cmca in einem eigenen neuen Strukturtyp. Die Struktur zeichnet sich durch erstmalig beobachtete Dreifachkoordination von Lithium gegenüber Sauerstoff aus. Hieraus resultieren als besonderes Merkmal der Struktur planare LiO^- -Netze.

RbNaO: Auch diese Verbindung stellt ein farbloses, äußerst hygroskopisches Pulver dar. Einkristalle von RbNaO erhielt man durch längeres Tempern äquimolarer Mengen Rubidiumoxid und Natriumoxid in Silber- und Korundtiegeln bei 743 K. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe von Einkristalluntersuchungen zu $a = 406.8(1)$ und $c = 649.4(1)$ pm ermittelt. Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4) wurden die Intensitäten von 1031 Reflexen bestimmt. Die Struktur wurde mit 250 symmetrieunabhängigen Reflexen mit Hilfe von Patterson- und Differenzfouriersynthesen gelöst ($R = 0.086$). RbNaO kri-

stallisiert mit $Z = 2$ Formeleinheiten tetragonal in der Raumgruppe $P4/nmm$ im Anti-PbFC1-Typ.

RbLiO: Die farblose Verbindung läßt sich durch sieben-tägiges Tempern stöchiometrischer Gemenge von Lithiumoxid und Rubidiumoxid in Korund- und Silbertiegeln bei 773 K darstellen. RbLiO kristallisiert orthorhombisch mit $Z = 4$ Formeleinheiten und $a = 656.8(6)$, $b = 351.8(3)$, $c = 888.8(9)$ pm. Bei der Strukturbestimmung mit Hilfe von Patterson- und Differenzfouriersynthesen erreichte man mit 170 symmetrieeunabhängigen Reflexen, nach Anwendung einer speziellen Absorptionskorrektur, einen R-Wert von 0.03.

RbLiO ist wider Erwarten strukturell nicht mit KLiO verwandt, sondern kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ im verzerrten Anti-PbCl₂-Typ. Andererseits ist auch beim RbLiO die Dreifachkoordination von Lithium gegenüber Sauerstoff auffällig. Es liegen jedoch nicht, wie bei KLiO, LiO₃-Dreiecke, sondern sehr flache LiO₃-Pyramiden vor, die ein $\infty[\text{LiO}_{3/3}]^-$ -Band bilden.

Ein Teil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde bereits veröffentlicht (62, 63, 81, 82).

2. Diskussion

Der Frage nach der Existenz von Interalkalimetalloxiden wurde bislang von anderer Seite keine Bedeutung zugemessen, da wohl allgemein in der Anorganischen Festkörperchemie die Meinung herrschte, daß sich ternäre Oxide nur aus binären Ausgangskomponenten darstellen lassen, von denen die eine sauren und die andere basischen oder mindestens amphoteren Charakter haben sollte.

Demgegenüber wurden im Bochumer Arbeitskreis 1982 erste Interalkalimetalloxidverbindungen (KNaO und RbNaO) erhalten (34). Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit konnten nun als weitere Spezies die salzartigen Verbindungen KLiO und RbLiO dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Als Oxolithate(I) stellen sie die Anfangsglieder einer nach dem Periodensystem erdachten Struktursystematik der ternären Chalkogenide mit der allgemeinen Formel $\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ (A u. B Metalle, X Chalkogene) dar. Bemerkenswert ist, daß diese Interalkalimetallchalkogenide mit ihren Ionen von edelgasähnlicher Konfiguration und ihrer einfachen ABX-Stöchiometrie verhältnismäßig komplizierte und teils bislang unbekannte Strukturtypen bilden.

Die beiden zuerst gefundenen Verbindungen KNaO und RbNaO sind, wie nun auch die Einkristalluntersuchung an RbNaO belegt, isotyp und kristallisieren tetragonal im Anti- PbFCl -Strukturtyp. Sie sind als Salze mit der Schreibweise $\text{K}[\text{NaO}]$ bzw. $\text{Rb}[\text{NaO}]$, denen das in wässriger Lösung sofort hydrolysierende Anion $[\text{NaO}]^-$ als Oxonaträt(I)-

Anion zugrunde liegt, aufzufassen. Im Kristall bilden die Anionen ∞ $[\text{NaO}_{4/4}^-]$ -Polyanionenschichten, die durch Doppelschichten aus den größeren K^+ - bzw. Rb^+ -Ionen voneinander getrennt sind. Mehr noch als in den binären Alkalimetalloxiden ist der Sauerstoff ungewöhnlich hoch koordiniert, nämlich annähernd 10-fach. Dementsprechend ist auch die Koordinationszahl des größeren Kations bei den ternären Verbindungen gegenüber den binären höher, wogegen die tetraedrische Koordination des kleineren Kations erhalten bleibt. Mit dieser insgesamt Erhöhung der Koordinationszahlen läuft, verglichen mit den binären Oxidkomponenten, eine relativ große Volumenkontraktion einher. Sie beträgt bei der Bildung von KNaO 9.1% bzw. 10.6% bei RbNaO . Die Volumenkontraktion ist mit einer Verkürzung der interatomaren Abstände bei den ternären Oxiden im Vergleich zu den binären Oxiden, besonders zwischen Sauerstoff und dem jeweils leichteren Alkalimetall, verbunden (Tabelle 34). Auffällig ist, daß die kürzesten K-O- (267.2 pm) bzw. Rb-O- (290.5 pm) Abstände auch als Summe der kovalenten Radien ($\text{K-O} = 276$ pm; $\text{Rb-O} = 289$ pm) zu interpretieren sind.

Auch die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände sind bei den ternären Interalkalimetalloxiden im Vergleich zu den binären Oxiden verkürzt. Eine Ausnahme bildet hier RbLiO , das im Vergleich zu den binären Ausgangskomponenten größere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände aufweist.

Tabelle 34

Abstandsvergleich in pm zwischen binären und ternären Alkalimetalloxiden

<u>Li₂O</u>	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>Rb₂O</u>
Li-O: 199.6	Na-O: 240.8	K-O: 278.9	Rb-O: 294.5
O-O: 326.0	O-O: 393.2	O-O: 455.4	O-O: 480.8
<u>KNaO</u>	<u>RbNaO</u>	<u>KLiO</u>	<u>RbLiO</u>
Na-O: 237.4	Na-O: 239.5	Li-O: 187.0	Li-O: 187.9
		189.5	199.5
		190.9	
K-O: 267.2	Rb-O: 290.5	K-O: 282.4	Rb-O: 289.7
299.8	306.6	284.4	292.7
354.2	358.9	316.8	324.7
		409.5	348.7
O-O: 381.6	O-O: 383.1	O-O: 304.6	O-O: 351.8
		337.1	454.1
		337.5	484.8

Auffällig ist, daß beim KLiO und RbLiO die Verringerung der Abstände gegenüber den binären Oxiden nicht mehr so groß ist, wenngleich hier wegen der besonderen Netzstruktur bei KLiO bzw. der Bandstruktur bei RbLiO im

jeweiligen Anionenteil mit besonders großen homöopolaren Bindungsanteilen zu rechnen ist. Die geringere Abstands-
kontraktion äußert sich wiederum in einer geringen Volumenkontraktion von 2.98% beim KLiO und 0.42% beim RbLiO im Vergleich zur Summe der Molvolumina der binären Oxide. Es ist wohl auf das relativ kleine Li^+ -Ion zurückzuführen, daß KLiO im Vergleich zu den im Anti-PbFCl-Typ kristallisierenden Interalkalimetalloxiden eine völlig neue Struktur aufweist, die sich durch $2[\text{LiO}_{3/3}^-]$ -Netzebenen, die durch K^+ -Ionenschichten voneinander getrennt sind, mit Dreifachkoordination von Lithium gegenüber Sauerstoff, auszeichnet. Hier liegt im Vergleich zum Li_2O eine Koordinationszahlerniedrigung vor; die übrigen Koordinationszahlen sind im Vergleich zu den binären Oxiden nicht erhöht. Auch im RbLiO hat Li^+ gegen O^{2-} die Koordinationszahl drei, wenngleich RbLiO nicht isotyp mit KLiO ist, sondern orthorhombisch mit $Z = 4$ Formeleinheiten im, bezüglich der Li-Positionen verzerrten, Anti-PbCl₂-Typ kristallisiert. Hier beim RbLiO tritt die außergewöhnliche Dreifachkoordination von Lithium gegenüber Sauerstoff diesmal jedoch in Form sehr flacher Dreieckspyramiden auf, die kantenverknüpfte, gewellte Bänder bilden. Das Auftreten der unterschiedlichen Strukturen bei den ABO-Verbindungen mag mit der bisher ungewohnten Vorstellung erklärt werden, daß die Li-O-Bindung offensichtlich von stark homöopolarem Charakter ist.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit den gleichfalls in der Bochumer Arbeitsgruppe erstmals dargestellten ternären Interalkalimetallsulfiden an. Hier sind NaLiS , KLiS , RbLiS und RbNaS isotyp und kristallisieren tetragonal im Anti- PbFCl -Typ. Die Strukturen entsprechen also dem KNaO und RbNaO mit Anionendreifachschicht. Bei den Sulfiden findet somit ein Strukturumbruch bei KNaS statt. KNaS kristallisiert wie RbKS orthorhombisch im unverzerrten Anti- PbCl_2 -Typ, in dem kantenverknüpfte $\text{NaS}_{4/4}$ -Tetraeder vorliegen, die im RbLiO zu kantenverknüpften $\text{LiO}_{3/3}$ -Pyramiden werden. Man kann RbLiO deshalb auch als eine Strukturvariante der KNaS -Struktur auffassen. RbNaS kristallisiert, wie bereits oben angemerkt, im Anti- PbFCl -Typ. Ein dem KLiO vergleichbarer Strukturtyp wurde bis jetzt bei den Interalkalimetallsulfiden der Zusammensetzung ABS nicht gefunden.

Eine weitere Besonderheit ist die Existenz von NaLiS , mit PbFCl -Struktur, wogegen NaLiO nicht dargestellt werden konnte.

Gleichermaßen ist hier die bereits angesprochene Phase RbKS interessant, da im System $\text{K}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ die Phase RbKO nur als Mischkristall $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{O}$ präpariert werden konnte und entsprechend CaF_2 -Struktur aufweist.

Ein greifendes Kriterium für das Auftreten der ternären Alkalimetallchalkogenide im PbFCl -Typ oder PbCl_2 -Typ zeichnet sich noch nicht ab. Die größere Polarisierbarkeit des S^{2-} -gegenüber dem O^{2-} -Anion kann allein keine

Erklärung liefern, denn RbNaO und RbNaS wiederum sind isotyp (Anti- PbFCl -Typ). Die Zunahme der Polarisierbarkeit des Anions vom Sauerstoff zum Schwefel und damit auch die Zunahme der Neigung zur Ausbildung tetraedrischer Atombindungen beim Übergang vom Sauerstoff zum Schwefel mag erklären, daß hier bei den Sulfiden keine Dreifachkoordinationen auftreten. Ferner ist durch die Polarisationswirkung die starke Verkürzung der Schwefel-Schwefel-Abstände und somit die im Vergleich zu den ternären Oxiden viel größere Volumenkontraktion plausibel. Außerdem unterscheiden sich binäre und ternäre Oxide und Sulfide hinsichtlich ihrer Packungsdichten, die hier berechnet wurden (Tabelle 35). Bei den binären Sulfiden nehmen die Packungsdichten vom Li_2S zum Rb_2S stetig ab, wogegen bei den binären Oxiden das Rb_2O eine höhere Packungsdichte als das K_2O aufweist. Bei allen ternären Sulfiden sind die Packungsdichten im Vergleich zu den aus dem Mittel der binären Sulfide berechneten stark vergrößert, wogegen bei den ternären Oxiden (mit Ausnahme von KNaO) die Packungsdichten im Vergleich zu den erwarteten verkleinert sind (Tabelle 35).

Tabelle 35

Packungsdichten von binären und ternären Oxiden und Sulfiden (Prozent Raumerfüllung). Die Kugelvolumina zur Berechnung der Raumerfüllung wurden unter Verwendung der Ionenradien nach PAULING (83) und Korrektur auf die jeweilige Koordinationszahl nach GELLER (84) erhalten.

<u>Li₂O</u>	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>Rb₂O</u>	<u>Li₂S</u>	<u>Na₂S</u>	<u>K₂S</u>	<u>Rb₂S</u>		
57.3	42.8	42.6	43.8	64.1	48.7	43.3	42.5		
<u>KNaO</u>	<u>RbNaO</u>	<u>KLiO</u>	<u>RbLiO</u>	<u>NaLiS</u>	<u>KLiS</u>	<u>RbLiS</u>	<u>KNaS</u>	<u>RbNaS</u>	<u>RbKS</u>
erwartet									
42.7	43.3	50.0	50.6	56.4	53.7	53.3	46.0	45.6	42.9
gefunden									
54.9	43.3	46.7	49.7	63.1	58.4	59.4	54.8	52.8	50.2

Zum Abschluß sei noch einmal ein tabellarischer Überblick (Tabelle 36) der bislang dargestellten und charakterisierten Interalkalimetallchalkogenide gegeben sowie in Tabelle 37 eine Zusammenstellung der bislang dargestellten Verbindungen mit Angabe der Koordinationsverhältnisse und des Strukturtyps. Bei allen im Anti-PbFCl-Typ kristallisierenden Chalkogeniden sind die Anionen neunfach koordiniert, während die kleineren Kationen tetraedrisch und die größeren Kationen fünffach umgeben

sind. Bei den im Anti PbCl_2 -Typ kristallisierenden Sulfiden besetzen die kleineren Kationen die Tetraederplätze und die größeren Kationen die Oktaederplätze. Der Schwefel ist neunfach koordiniert. Aus dem Rahmen fallen die Oxide KLiO und RbLiO , die sich durch dreifach koordiniertes Lithium auszeichnen. KLiO bildet zudem einen völlig neuen Strukturtyp. Die Abb. 63-65 zeigen die für das Anionengerüst der salzartigen Interalkalimetalloxide bisher gefundenen drei Formen von Polyanionen. In Abb. 63 ist die Netzstruktur von KLiO aufgeführt, die sich vom hexagonalen BN ableiten läßt. In Abb. 64 werden die gewellten Bänder des RbLiO gezeigt und Abb. 65 skizziert die Polyanionendreifachschichten von KNaO und RbNaO .

Wichtig wäre ein Vergleich der bisherigen Ergebnisse mit ternären Interalkalimetallchalkogenidverbindungen des Cäsiums. Trotz vieler Mühen konnten homologe Cs-Verbindungen bislang noch nicht erhalten werden. Ferner besteht großes Interesse an der Präparation von ternären Interalkalimetallchalkogeniden mit Selen und Tellur.

Tabelle 36

Bislang dargestellte Interalkalimetallchalkogenide

Oxide	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	
Rb ₂ O	RbLiO	RbNaO	Mk.		Rb ₂ S
K ₂ O	KLiO	KNaO		RbKS	K ₂ S
Na ₂ O	-		KNaS	RbNaS	Na ₂ S
Li ₂ O		NaLiS	KLiS	RbLiS	Li ₂ S
	Li ₂ S	Na ₂ S	K ₂ S	Rb ₂ S	

Tabelle 37

Zusammenstellung der Gittertypen und Koordinationszahlen für die bislang dargestellten Interalkalimetallchalkogenide

	Li ₂ ^{[4][8]}	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	
Rb ₂ O	Rb ^[5] Li ^{[3][8]} O PbCl ₂ -Typ	Rb ^[5] Na ^{[4][9]} O PbFCl-Typ	Mk.		Rb ₂ S
K ₂ O	K ^[4] Li ^{[3][7]} O KLiO-Typ	K ^[5] Na ^{[4][9]} O PbFCl-Typ		Rb ^[5] K ^{[4][9]} S PbCl ₂ -Typ	K ₂ S
Na ₂ O	-		K ^[5] Na ^{[4][9]} S PbCl ₂ -Typ	Rb ^[5] Na ^{[4][9]} S PbFCl-Typ	Na ₂ S
Li ₂ O		Na ^[5] Li ^{[4][9]} S PbFCl-Typ	K ^[5] Li ^{[4][9]} S PbFCl-Typ	Rb ^[5] Li ^{[4][9]} S PbFCl-Typ	Li ₂ S
	Li ₂ ^{[4][8]} S	Na ₂ S	K ₂ S	Rb ₂ S	

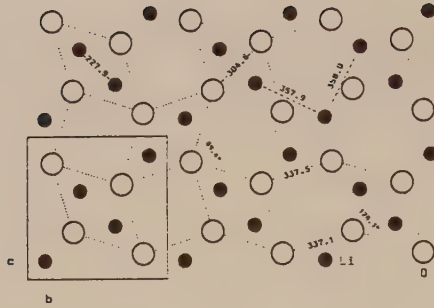


Abb. 63 KLiO: planare $\infty[\text{LiO}_{3/3}^-]$ -Netze

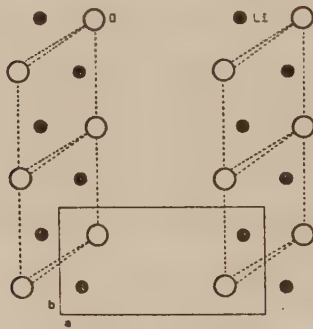


Abb. 64 RbLiO: gewellte $\infty[\text{LiO}_{3/3}^-]$ -Bänder

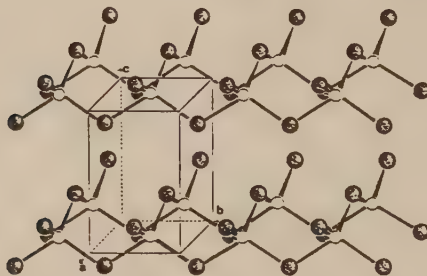


Abb. 65 KNaO bzw. RbNaO: $\infty[\text{NaO}_{4/4}^-]$ -Dreifachschichten

X. LITERATUR

- (1) R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583-614 (1958)
- (2) P. H. Touzain, J. Therm. Anal. 9, 441 (1976)
- (3) E. G. Bunzel, E. J. Köhlmeier, Z. anorg. allg. Chem. 254, 1 (1947)
- (4) R. Scholder, A. Miehlike, unveröffentlicht
- (5) E. Zintl, H. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 236, 372 (1938)
- (6) A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, Z. anorg. allg. Chem. 265, 221 (1951)
- (7) H. Sabrowsky, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 358, 241 (1968)
- (8) H. Sabrowsky, Z. anorg. allg. Chem. 365, 146 (1969)
- (9) R. Hoppe, H. Sabrowsky, Naturwissenschaften 53, 501 (1966)
- (10) H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 263, 175 (1950)
- (11) S. Ramaseshan, K. Venkatesan, N. V. Mani, Structure Reports 21, 359 (1957)
- (12) R. Hoppe, H.-J. Röhrborn, Z. anorg. allg. Chem. 329, 110 (1964)
- (13) R. Hoppe, F. Schenk, Diplomarbeit F. Schenk, Gießen 1968
- (14) H. N. Migeon, M. Zanne, C. Gleitzer, A. Courtois, J. Solid State Chem. 16, 325 (1976)
- (15) R. Hoppe, H. Klassen, Diplomarbeit H. Klassen, Gießen 1974

- (16) K. Hestermann, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 360, 113 (1968)
- (17) R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 367, 275 (1969)
- (18) H. D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 359, 36 (1968)
- (19) R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976)
- (20) H. Klassen, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 485, 101 (1982)
- (21) H. Sabrowsky, Z. anorg. allg. Chem. 438, 213 (1978)
- (22) H. Sabrowsky, Z. anorg. allg. Chem. 381, 266 (1971)
- (23) H. Sabrowsky, M. Blumenberg, Dissertation M. Blumenberg, Bochum 1976
- (24) J. Wolf, Sprechsaal 71, 137, 149, 162, 172, 183, 197 (1938)
- (25) S. Sakka, K. Kamiya, K. Matusita, T. Okamura, Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ. 1, 47 (1976)
- (26) F. Sandfort, Trans. Chalmers. Univ. Technol., Gothenburg 147, 3 (1957)
- (27) G. Papin, C. R. Acad. Sci. Paris 277(c), 497 (1974)
- (28) A. Simon, W. Brämer, H. J. Deiseroth, Inorg. Chem. 17, 875 (1978)
- (29) A. Simon, J. Solid State Chem. 17, 875 (1978)
- (30) A. S. Bereznov, Dopovidi AN Ukrainskoi RSR. B29, H.11, 1004 (1967)
- (31) H. Sabrowsky, U. Schröer, Diplomarbeit U. Schröer, Ruhr-Universität Bochum 1980

- (32) R. Hoppe, Angew. Chem. 93, 80 (1981)
- (33) H. Sabrowsky, U. Schröder, Dissertation U. Schröder, Ruhr-Universität Bochum 1983
- (34) H. Sabrowsky, U. Schröder, Z. Naturforsch. 37b, 818 (1982)
- (35) H. Sabrowsky, A. Thimm, Naturwissenschaften 71, 635 (1984)
- (36) H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, Z. Naturforsch. 40b, 733 (1985)
- (37) H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt-Mertens, Z. Naturforsch. 40b, 1759 (1985)
- (38) H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt-Mertens, Z. anorg. allg. Chem. (in Druck)
- (39) A. Guinier, Compt. Rend. 204, 1114 (1937)
- (40) Index, Sina, Asin, Powd, Programmbibliothek Festkörperchemie, Ruhr-Universität Bochum
- (41) G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for crystal structure determination, Cambridge 1976
- (42) E. Wölfel, Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1975
- (43) M. J. Buerger, Kristallographie, de Gruyter, Berlin 1977
- (44) D. Schultze, Differentialthermoanalyse, Physikalisch-Chemische Trenn- und Meßmethoden, Band 14, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- (45) R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis, Vol 1+2 Academic Press, London/New York 1970

- (46) A. Helms, W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 242, 33 (1939)
- (47) E. Rengade, Bull. Soc. Chim. France (4) 1, 662, 666 (1907)
- (48) E. Rengade, C. R. Acad. Sci. Paris 142, 1149 (1906)
- (49) G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 255, 101 (1947)
- (50) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960, 2, S. 935-970
- (51) R. De Forcrant, C. R. Acad. Sci. Paris 146, 802 (1908)
- (52) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publishers, 2nd ed., Vol.I, New York 1965, S. 242
- (53) E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. 40 588-93 (1934)
- (54) W. Biltz, F. Weibke, H. Eggers, Z. anorg. allg. Chem. 219, 119 (1934)
- (55) K. R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassetre, J. Phys. Chem. 60, 338 (1956)
- (56) Touzain et al., Can. J. Chem. 48, 3358-61 (1970)
- (57) Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast, CRC Press, Inc., Florida 1980
- (58) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Lithium, 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1927, S.77
- (59) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leopold Voss Verlag, Leipzig 1934
- (60) International Tables for X-Ray Cristallographie, Vol. I, Birmingham 1969, The Kynoch Press

- (61) G. M. Sheldrick, Manual to the Program System SHELXTL, Revision 3 (1981)
- (62) H. Sabrowsky, P. Mertens, F. O. Dönhoff, Z. Naturforsch. 40b, 122-123 (1985)
- (63) H. Sabrowsky, P. Mertens, A. Thimm, Z. Kristallogr. 171, 1-6 (1985)
- (64) K. H. Wedepohl, Handbook of Geochemistry Vol. II/1, p.3-A-1, Springer Verlag, Heidelberg 1972
- (65) W. B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley-Interscience, New York 1972
- (66) W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. 81, 469 (1932)
- (67) J. Flahaut, Journal of Solid State Chemistry 9, 124-131 (1974)
- (68) G. Savelsberg, H. Schäfer, Journal of the Less Common Metals 80, P59-P69 (1981)
- (69) V. Johnson, W. Jeitschko, J. Solid State Chemistry 22, 71 (1977)
- (70) J. D. Six und H. Sabrowsky, Dissertation J. D. Six, Bochum 1979, S.53
- (71) N. Walker and D. Stuart, Acta Cryst. A39, 158 (1983)
- (72) R. W. G. Wykoff, Crystal Structures, 2nd ed. Vol. 1 NY-London-Sidney 299 (1963)
- (73) S. Rundquist, P. C. Nawapong, Acta Chem. Scand. 20, 2250 (1966)
- (74) W. Jeitschko, Acta Cryst. B24, 930 (1968)

- (75) E. Rengade, Ann. Chim. Phys. 11, 348 (1907)
- (76) W. Klemm, H. J. Scharf, Z. anorg. allg. Chem. 303, 263 (1960)
- (77) S. P. Berardinelli, D. L. Krauss, Inorg. Chem. 13, 189 (1974)
- (78) E. Rengade, Bull. Soc. Chim. 5, 994 (1909)
- (79) H. Rieck, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 400, 311 (1973)
- (80) W. Urland, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 392, 23 (1972)
- (81) H. Sabrowsky, P. Vogt-Mertens, A. Thimm, Z. Naturforsch. 40b, 1761-1762 (1985)
- (82) H. Sabrowsky, P. Vogt, Z. anorg. allg. Chem. (in Vorbereitung)
- (83) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962
- (84) S. Geller, Acta Cryst. 10, 248 (1957)

ANHANG

Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (Einkristalldiffraktometerdaten) für

- 1) KLiO Kaliumlithiumoxid
- 2) RbNaO Rubidiumnatriumoxid
- 3) RbLiO Rubidiumlithiumoxid

1) KLiO Kaliumlithiumoxid

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FC	FC
2	4	6	7	-9	5	1	1	88	91	10	6	1	3	3	1	3	2	19	19	5	9	2	2	5
4	6	0	46	46	7	1	11	11	-9	1	7	1	3	21	3	3	2	15	15	0	10	2	2	36
6	0	0	171	172	9	1	72	53	-67	3	7	1	5	-75	3	3	2	12	13	2	10	2	2	-17
8	0	0	53	-49	11	1	18	18	45	5	7	1	3	37	9	3	2	9	9	1	1	3	3	126
10	0	0	32	-28	13	1	59	59	-15	7	7	1	7	-3	9	3	2	5	5	3	1	3	3	-112
12	0	0	44	38	0	2	44	44	53	9	7	1	3	-33	11	3	2	4	4	5	5	3	3	126
2	2	0	182	179	2	2	1	24	42	0	8	1	4	14	0	4	2	141	144	7	1	3	3	20
4	2	0	152	-175	4	2	1	10	25	2	4	1	4	13	2	4	2	65	-66	9	1	3	3	45
6	2	0	66	-70	5	2	1	5	12	4	8	1	4	11	4	4	2	17	-18	11	1	3	3	-44
8	2	0	77	90	8	2	1	5	5	6	8	1	4	8	6	4	2	76	83	13	1	3	3	50
10	2	0	76	-83	1	3	1	121	126	8	8	1	4	5	8	4	2	50	-54	0	2	3	3	-9
12	2	0	25	5	3	3	1	99	-110	1	8	1	4	25	10	4	2	10	10	2	2	3	3	-16
2	4	0	100	25	5	3	1	101	116	3	9	1	4	-36	12	4	2	24	23	4	2	3	3	-18
4	4	0	114	-127	7	3	1	19	20	5	9	1	5	32	1	5	2	15	15	6	2	3	3	-4
6	4	0	52	-51	11	3	1	41	-43	2	10	1	5	-14	3	5	2	11	11	10	2	3	3	-4
8	4	0	54	60	13	3	1	50	49	0	10	1	5	14	5	5	2	9	9	8	2	3	3	-4
10	4	0	71	-75	0	4	1	10	-8	0	0	2	7	183	7	0	2	5	5	1	3	3	3	-2
12	4	0	19	18	2	4	1	41	-42	2	0	2	6	-175	0	6	2	74	71	3	3	3	3	-172
2	6	0	129	123	2	4	1	35	-38	4	0	2	6	-68	2	6	2	66	-65	3	3	3	3	40
4	6	0	25	-24	0	4	1	16	-17	6	0	2	6	-93	2	6	2	29	-29	5	3	3	3	-20
6	6	0	3	5	0	4	1	10	-11	8	0	2	6	5	6	6	2	47	48	9	3	3	3	-51
8	6	0	73	77	8	4	1	6	-6	10	0	2	8	19	8	7	2	47	-48	11	3	3	3	-32
10	6	0	35	-34	1	5	1	44	46	12	0	2	7	28	1	7	2	27	-25	0	4	3	3	2
12	6	0	14	13	3	5	1	91	-101	1	1	2	7	60	3	7	2	24	-24	1	5	3	3	54
2	8	0	57	54	5	5	1	57	64	3	5	2	7	39	5	7	2	17	-17	3	5	3	3	-76
4	8	0	40	-39	9	5	1	3	2	7	1	2	7	19	9	7	2	12	-13	7	5	3	3	65
6	8	0	16	-15	0	5	1	42	-41	0	2	2	9	227	0	9	2	9	-9	7	5	3	3	7
8	8	0	36	37	11	5	1	38	35	2	2	2	9	97	0	8	2	64	62	9	5	3	3	-35
10	8	0	32	-32	11	5	1	12	13	2	2	2	2	23	2	8	2	29	-28	11	5	3	3	35
12	8	0	31	30	0	6	1	11	11	6	2	2	2	91	2	6	2	8	-7	0	6	3	3	10
2	10	0	26	-25	4	6	1	9	9	0	2	2	2	58	6	8	2	40	41	2	6	3	3	7
4	10	0	75	57	4	6	1	7	8	10	2	2	2	11	8	8	2	26	-26	4	6	3	3	7
6	10	0	124	-124	8	6	1	5	12	12	2	2	2	127	1	9	2	7	7	6	6	3	3	4
8	10	0	124	-124	8	6	1	5	12	12	2	2	2	127	1	9	2	7	7	6	6	3	3	4
10	10	0	124	-124	8	6	1	5	12	12	2	2	2	127	1	9	2	7	7	6	6	3	3	4
12	10	0	124	-124	8	6	1	5	12	12	2	2	2	127	1	9	2	7	7	6	6	3	3	4

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KLID AB 15.12.83 AUF CYBER

PAGE 2

H	K	L	FL	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	1	3	44	+2	1	5	4	20	-20	0	4	5	25	26	0	2	0	76	74
1	3	3	49	-47	3	5	4	19	-20	2	4	5	21	21	2	2	0	75	-69
3	5	3	50	50	5	5	4	12	-13	4	4	5	17	17	4	2	0	35	-32
7	7	3	5	9	7	5	4	9	-9	6	4	5	14	14	6	2	0	48	50
9	9	3	23	-42	9	5	4	7	-7	8	4	5	8	7	2	2	6	47	-51
1	9	3	6	5	10	4	5	62	59	10	4	5	5	5	1	3	6	8	-10
3	5	3	51	-49	2	6	4	57	-55	1	5	5	21	21	3	3	6	9	9
5	5	3	12	15	6	6	4	26	-25	3	5	5	78	-79	5	5	6	6	-6
9	9	3	112	100	6	6	4	43	41	7	7	3	37	38	7	7	6	5	-5
9	9	4	146	-133	8	6	4	42	-42	9	5	5	5	-4	4	4	6	5	-4
2	0	4	172	-65	1	7	4	18	17	9	5	5	34	-35	0	4	6	61	63
5	5	4	65	50	3	7	4	14	13	2	6	5	7	-6	2	4	6	53	-25
8	8	4	83	-78	5	7	4	13	13	4	6	5	10	-9	4	4	6	25	-25
12	1	4	20	19	7	7	4	9	8	6	6	5	8	-7	1	5	7	41	-42
1	1	4	45	42	0	8	4	50	48	4	6	5	5	-4	4	5	6	8	8
3	3	4	56	33	2	8	4	30	-29	8	6	5	5	-5	4	6	6	4	4
5	5	4	23	23	4	8	4	11	-11	1	7	5	23	22	3	5	6	4	7
7	7	4	15	14	6	8	4	33	32	3	7	5	51	-49	0	8	6	4	4
9	9	4	9	8	5	7	5	113	-104	5	7	5	33	32	7	5	6	4	77
11	1	4	6	5	1	1	5	53	49	0	8	5	10	-9	0	8	6	4	76
1	1	4	153	149	3	1	5	73	67	2	8	5	12	-11	2	6	6	15	-14
2	2	4	72	-35	9	1	5	45	-43	4	8	5	10	-9	4	6	6	5	4
4	4	4	16	-17	11	1	5	39	37	1	9	5	25	24	6	6	6	5	4
6	6	4	75	35	0	2	5	16	-16	0	0	6	142	132	1	7	6	5	50
8	8	4	50	-35	2	2	5	17	-16	2	0	6	27	-25	5	7	6	5	5
10	10	4	9	10	4	2	5	13	-11	4	0	6	6	5	0	8	6	5	28
12	12	4	22	24	6	2	5	6	-6	6	0	6	88	81	2	8	6	29	-31
3	3	4	4	-3	8	2	5	4	-5	0	0	6	38	-36	1	1	7	31	9
0	0	4	123	125	10	0	6	51	53	1	1	7	24	22	2	0	8	68	67
2	2	4	36	-38	3	3	5	78	-80	3	1	7	11	14	4	2	8	34	-31
4	4	4	4	-3	5	3	5	63	65	5	1	7	11	-10	2	2	8	8	4
6	6	4	17	74	7	3	5	6	6	0	9	7	43	40	4	4	8	4	-4
8	8	4	28	-40	9	3	5	35	36	6	2	7	38	-36	6	6	8	41	45
10	10	4	12	-13	11	3	5	32	-34	5	3	8	26	-28	8	8	8	26	-29
12	12	4	12	13	11	3	5	32	34	4	4	8	22	21	9	9	0	3	50

UNSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR KLiO AB 15.12.83 AUF CYBER

H	K	L	F C	F D	H	K	L	F C	F D	H	K	L	F C	F D	H	K	L	F C	F D	PAGE
2	4	8	31	9	5	5	8	10		5	1	9	37	36		1	1	10	17	17
4	4	8	15	31	0	6	8	31		0	2	9	5	-4		3	1	10	14	14
6	4	8	32	31	2	6	8	-31		2	2	9	5	-5		0	2	10	42	44
1	1	8	13	30	1	1	9	29		4	2	9	4	-4		2	2	10	18	-19
3	3	8	9	43	3	1	9	-41		1	3	9	5	5		2	2	10	33	-33

06.54.11.UCLP, AA, 023, 1.120KLNS.ADZF

2) RbNaO Rubidiumnatriumoxid

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RUBIDIUMNATRIUMOXID

PAGE 1

H	K	L	10FL	10FC	H	K	L	10FD	10FC	H	K	L	10FE	10FC	H	K	L	10FU	10FC	H	K	L	10FV	10FC
1	1	0	639	533	4	4	1	45	47	1	7	2	54	48	0	2	4	203	216	2	3	5	204	195
0	2	0	798	736	0	5	1	132	120	2	7	2	71	74	1	2	4	191	186	0	0	5	198	115
2	2	0	679	566	1	5	1	165	149	3	7	2	40	40	2	2	4	194	184	1	4	5	168	167
1	3	0	375	309	2	3	1	111	102	0	8	2	56	51	0	3	4	155	154	2	4	5	102	98
3	3	0	255	221	3	5	1	117	110	1	8	2	375	524	1	3	4	319	303	2	4	5	126	124
0	4	0	451	381	0	5	1	63	63	0	0	3	229	258	1	3	4	145	131	4	4	5	72	68
2	4	0	373	322	0	5	1	58	64	1	1	3	215	209	3	3	4	235	218	0	5	5	119	124
4	4	0	224	205	1	6	1	42	39	0	2	3	407	413	3	3	4	132	136	2	5	5	110	107
1	5	0	182	164	1	6	1	76	74	1	2	3	220	200	0	4	4	119	112	2	5	5	59	70
1	5	0	125	123	3	6	1	54	54	2	2	3	384	339	1	4	4	120	117	2	5	5	54	60
3	5	0	66	71	0	7	1	42	46	0	3	3	171	163	3	4	4	91	85	0	6	5	74	80
5	5	0	139	179	1	7	1	63	64	1	3	3	170	154	4	4	4	71	74	1	6	5	50	54
0	6	0	164	157	3	7	1	49	50	2	3	3	157	137	0	5	4	86	85	2	6	5	61	61
2	6	0	104	108	0	0	1	42	52	3	3	3	125	115	0	5	4	165	161	2	6	5	54	54
4	6	0	57	62	0	0	1	538	611	2	3	3	254	240	1	5	4	83	74	2	6	5	38	40
5	6	0	69	71	0	1	1	370	332	0	4	3	127	117	2	5	4	124	121	4	6	5	56	53
1	7	0	47	55	0	1	2	31	27	2	4	3	226	204	4	5	4	49	51	2	7	5	55	47
1	7	0	75	77	1	2	2	526	458	3	4	3	93	87	5	5	4	59	61	0	0	6	223	204
0	8	0	52	69	1	0	3	406	369	4	4	3	133	128	0	6	4	58	58	0	1	6	170	192
4	8	0	54	51	1	3	2	233	197	0	5	3	88	87	1	6	4	58	58	1	1	6	101	117
0	0	1	128	100	2	3	2	356	307	2	5	3	87	84	2	6	4	42	46	0	2	6	200	221
0	0	1	372	362	3	3	2	158	135	2	5	3	78	75	1	6	4	42	41	2	2	6	159	163
1	1	1	556	480	1	4	2	294	260	3	5	3	57	50	2	6	4	45	41	2	2	6	185	186
1	1	1	156	133	3	3	2	210	191	3	5	3	51	50	0	7	4	70	72	0	3	6	130	139
0	1	2	344	278	0	5	2	205	191	0	6	3	112	110	1	7	4	60	56	2	3	6	84	87
1	2	2	135	111	1	5	2	110	99	0	6	3	60	57	2	7	4	52	36	1	3	6	120	119
2	2	2	274	230	1	5	2	177	165	3	7	4	101	96	3	7	4	52	56	3	3	5	68	65
0	0	1	295	230	3	5	2	87	76	2	6	3	44	44	0	0	5	190	231	0	4	6	134	139
1	2	3	359	295	4	4	2	107	109	3	6	3	59	63	1	1	5	274	321	1	4	6	96	101
3	3	3	231	194	5	5	2	55	48	3	6	3	36	39	3	2	5	42	44	2	4	6	124	121
3	3	3	241	205	5	5	2	129	125	3	7	3	36	34	3	4	5	172	187	3	4	6	71	74
0	4	1	96	85	4	4	2	41	24	3	7	3	41	24	3	4	5	265	259	4	4	6	85	82
1	4	1	194	155	3	3	2	96	95	1	0	4	202	260	1	2	5	161	155	0	5	6	68	74
2	4	1	179	174	0	1	2	52	58	2	0	4	198	232	2	2	5	217	228	1	5	6	47	49
3	4	1	132	120	0	1	2	83	84	1	1	4	410	442	1	3	5	36	34	2	5	6	59	65

DESERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR RUBIDIUMNATRIUMOXID

PAGE 2

H	K	L	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
3	1	6	36	4	4	7	55	65	1	3	8	40	42	2	3	9	103	105
4	5	6	42	1	5	7	119	121	2	3	8	81	82	0	4	9	38	32
0	6	6	72	3	5	7	90	94	0	4	8	68	75	1	4	9	67	92
1	6	6	51	5	5	7	51	59	1	4	8	68	70	3	4	9	69	72
2	6	6	66	0	6	7	45	57	2	4	8	62	65	0	5	9	65	72
4	6	6	46	2	6	7	40	49	3	4	8	53	53	2	5	9	63	63
0	6	7	186	0	7	7	44	9	0	5	8	45	53	1	6	9	45	50
0	1	7	28	1	7	7	54	59	2	5	8	44	46	0	7	9	45	36
1	1	7	262	3	7	7	51	48	4	5	8	49	30	0	0	10	66	63
0	2	7	163	0	0	8	130	138	2	6	8	41	33	0	1	10	50	46
1	2	7	29	0	1	8	121	129	0	0	9	58	54	1	1	10	100	95
2	2	7	150	1	1	8	60	58	0	1	9	157	157	0	2	10	56	53
1	3	7	201	0	2	8	114	118	0	2	9	45	47	1	2	10	48	40
3	3	7	157	1	2	8	105	110	1	2	9	132	137	2	2	10	47	45
0	4	7	105	2	2	8	97	101	2	2	9	36	41	0	3	10	36	34
2	4	7	95	0	3	8	88	95	0	3	9	118	119	1	3	10	69	72

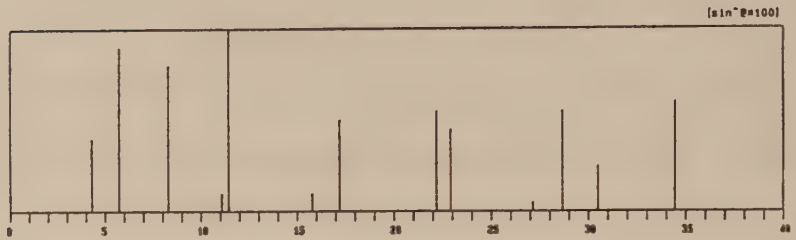
3) RbLiO Rubidiumlithiumoxid

- 184 -																				
H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC	H	K	L	FC	
3	4	0	107	6	1	3	33	1	3	3	18	1	3	3	18	0	3	7	29	
4	0	0	76	7	1	3	20	3	3	3	14	3	3	3	-15	2	3	3	34	
0	0	0	72	1	2	3	-50	3	3	3	81	5	5	5	39	4	7	28	27	
0	0	0	44	3	2	3	15	5	2	3	55	7	2	3	27	0	6	8	47	
2	1	0	14	5	2	3	-84	5	2	3	52	0	3	5	30	2	0	8	41	
0	1	0	19	7	2	3	-61	7	2	3	35	2	3	5	19	2	0	8	40	
0	2	0	-100	0	3	3	-79	0	3	3	18	4	3	5	22	6	0	8	36	
4	0	0	72	1	4	3	-74	4	3	3	36	6	3	5	20	1	1	8	18	
0	0	0	59	3	4	3	-89	3	4	3	26	1	4	5	19	3	1	8	14	
0	0	0	55	1	0	4	-92	1	0	4	12	3	4	5	21	5	1	8	18	
0	0	0	35	2	0	4	-18	2	0	4	22	0	0	6	67	0	2	8	37	
0	0	0	47	3	0	4	-59	3	0	4	10	1	0	6	11	2	2	8	31	
0	0	0	31	4	0	4	-19	4	0	4	18	2	0	6	63	4	2	8	31	
0	0	0	23	5	0	4	12	5	0	4	12	1	0	6	47	1	0	9	30	
1	0	0	70	6	0	4	55	6	0	4	82	4	0	6	38	3	0	9	31	
3	0	0	38	1	1	4	44	1	1	4	85	8	0	6	32	3	0	9	29	
0	0	1	13	3	1	4	29	3	1	4	53	3	1	6	33	5	0	9	27	
0	0	1	21	5	1	4	17	5	1	4	50	1	1	6	22	0	1	9	24	
7	0	1	28	7	1	4	44	7	1	4	15	5	1	6	29	2	4	1	9	23
0	0	1	17	2	2	4	34	2	2	4	14	7	1	6	17	6	1	9	21	
0	0	1	27	4	2	4	35	4	2	4	42	0	2	6	49	1	9	9	25	
0	1	1	100	1	3	4	33	1	3	4	48	0	2	6	45	3	2	9	25	
1	1	1	-15	3	3	4	-14	3	3	4	31	4	2	6	36	3	2	9	15	
1	1	1	-100	5	3	4	-34	5	3	4	63	6	2	6	29	5	3	9	18	
1	1	1	15	1	0	5	-38	1	0	5	31	6	2	6	19	2	0	9	16	
1	1	1	-72	2	0	5	-110	2	0	5	63	3	3	6	12	0	10	10	13	
4	0	0	-65	3	0	5	-12	3	0	5	55	3	3	6	17	1	1	10	30	
8	1	2	-91	5	0	5	-55	5	0	5	50	5	4	6	22	1	1	10	28	
1	3	2	-36	7	0	5	-78	7	0	5	37	2	4	6	23	5	1	10	24	
3	2	1	-44	0	1	5	-60	0	1	5	60	4	0	7	11	3	0	11	23	
7	0	1	-31	2	1	5	-49	2	1	5	36	0	1	7	49	1	0	11	22	
0	0	1	-23	4	1	5	-39	4	1	5	36	2	2	7	56	3	0	11	23	
0	0	1	-40	6	1	5	-13	6	1	5	34	2	4	7	46	1	2	11	22	
4	0	1	51	8	1	5	18	8	1	5	18	6	1	7	37	2	0	12	13	
0	0	1	32																15	
																			-16	

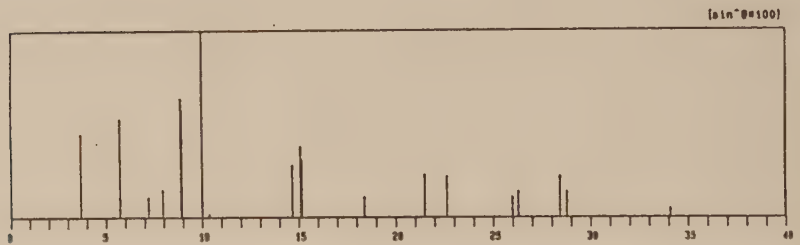
Pulverintensitätsdiagramme für

- 1) KLiO Kaliumlithiumoxid
- 2) RbNaO Rubidiumnatriumoxid
- 3) RbLiO Rubidiumlithiumoxid

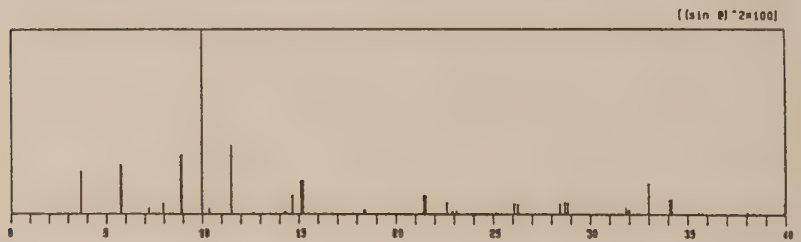
Pulverintensitätsdiagramme für KLiO ($\lambda = 154.051$ pm)



Ausgangsgemenge $\text{Li}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1$

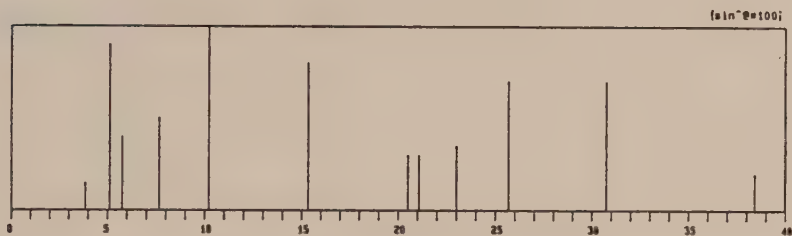


beobachtete Intensitäten für KLiO

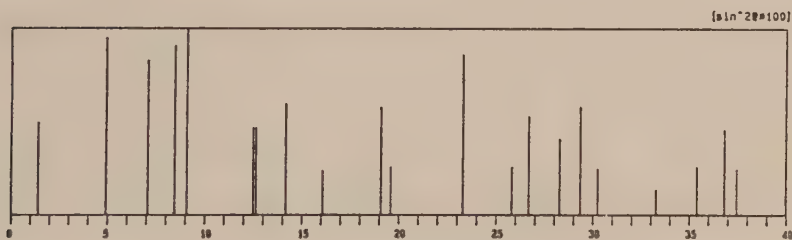


berechnete Intensitäten für KLiO (Programm POWD (40))

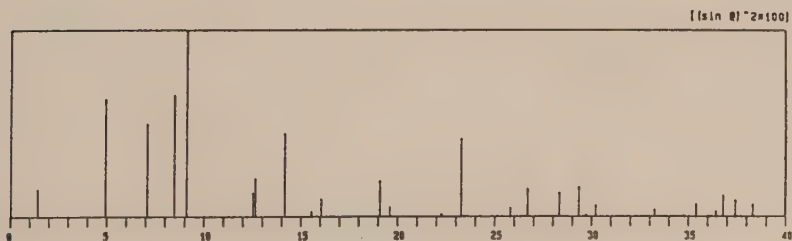
Pulverintensitätsdiagramme für RbNaO ($\lambda = 154.051$ pm)



Ausgangsgemenge $\text{Na}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} = 1 : 1$

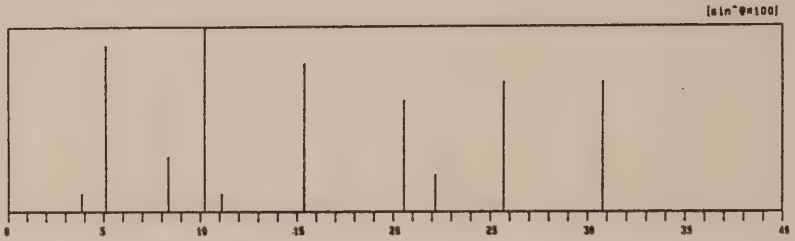


beobachtete Intensitäten für RbNaO

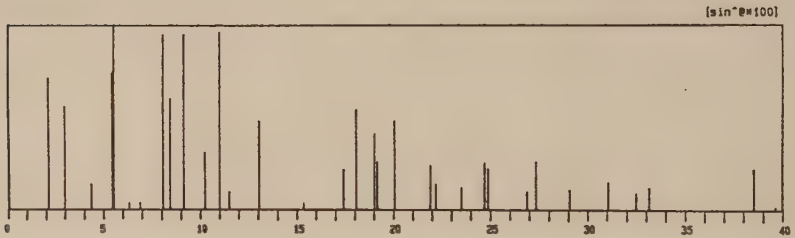


berechnete Intensitäten für RbNaO (Programm POWD (40))

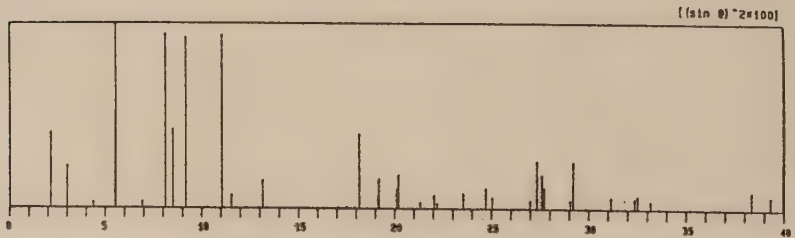
Pulverintensitätsdiagramme für RbLiO ($\lambda = 154.051$ pm)



Ausgangsgemenge $\text{Li}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} = 1 : 1$



beobachtete Intensitäten für RbLiO



berechnete Intensitäten für RbLiO (Programm POWD (40))

Geräteliste

- Quarz und Duranglasampullen
- Umfüllapparaturen
- Silber-, Korund-, Gold- bzw. Nickeltiegel
- Reaktionsrohre aus Duran- bzw. Quarzglas
- Vakuumapparatur
- Seigerrohr
- Destillationsapparatur
- Oxidationsapparatur
- Apparatur zur Reduktion von RbCl und CsCl
- Schweißbrenner
- Röhrenofen
- Trockenschrank
- elektronische Regelgeräte
- Glovebox
- Anlage zur Differentialthermoanalyse
- Einkristallsuchapparatur
- Mikrowaage (ablesbar auf 0.1 mg)
- Pyknometer
- Stereolupe
- Röntgengeneratoren (2kw Leistung)
- Goniometerköpfe
- Weissenberg-Kamera
- Präzessions-Kamera
- Guinier-Kamera
- Einkristall-Vierkreisdiffraktometer
- Markröhrchen ($\varnothing$ 1.0, 0.3, und 0.1 mm)
- Röntgenfilmauswertelupe
- Photometer zur Intensitätsmessung
- Labor pH-Meter
- diverse Laborgeräte (Achatreibschalen, Bechergläser, Pipetten, Erlenmeyer-Kolben, Analysentrichter, Pinzetten, Spatel, Uhrgläser, Präparategläser)
- Argon (in Druckgasflasche, 99.998%)
- Sauerstoff (in Druckgasflasche, 99.6%)
- Lithiumhydroxid $\cdot$ H₂O (Merck p.a.)
- Natriumhydroxid (Merck)
- Kalium
- Natrium (Riedel-De Haen)
- Rubidiumchlorid
- Cäsiumchlorid
- Calcium (Merck, 98.5%)
- Großrechneranlage Cyber 185 der Ruhr-Universität Bochum
- Personalcomputer
- Taschenrechner

Lebenslauf

Petra Vogt geb. Mertens

geboren	27. 10. 1957 in Marl
Eltern	Wilhelm und Rosa-Maria Mertens, geb. Gutt
Familienstand	verheiratet seit dem 28. 6. 1985
Staatsangehörigkeit	deutsch
1964-1967	Volksschule Goetheschule, Marl
1967-1968	Geschwister-Scholl-Gymnasium, Marl
1968-1976	Mädchengymnasium, Recklinghausen
Juni 1976	Abitur
1976-1983	Studium der Chemie an der Ruhr- Universität Bochum Studienschwerpunkt: Anorganische Chemie; Festkörperchemie
1979	Diplom-Vorprüfung
1983	Diplom-Hauptprüfung
1984-1987	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
1984-1987	Anfertigung der vorliegenden Dissertation

